

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001854641

WPI Acc No: 77-75668Y/197742

Appts. for determining ionic activity of liq. soln. - comprises two solid layered electrodes with a capillary bridge

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST )

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
US 4053381	A	19771011					197742 B
JP 52142584	A	19771128					197803
CA 1071305	A	19800205					198009

Priority Applications (No Type Date): US 76687725 A 19760519; US 76687966 A 19760519; US 77815881 A 19770714

Abstract (Basic): US 4053381 A

Appts. comprises a frame capable of being processed by automatic handling devices on which two solid electrodes are mounted. Each electrode comprises >=2 operative layers.

A capillary bridge is provided to promote ionic migration between the electrodes upon application of >=1 liq. drops. Each electrode has an anti-shorting arrangement to prevent the liq. from simultaneously contacting both of the layers.

Title Terms: APPARATUS; DETERMINE; ION; ACTIVE; LIQUID; SOLUTION; COMPRISE; TWO; SOLID; LAYER; ELECTRODE; CAPILLARY; BRIDGE

Derwent Class: A85; J04; S03

International Patent Class (Additional): G01N-027/46

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E; J04-C02

## ⑱特許公報 (B2) 昭58-4981

⑲Int.Cl.<sup>3</sup>G 01 N 27/30  
27/46

識別記号

府内整理番号

7363-2G  
7363-2G

⑳公告 昭和58年(1983)1月28日

発明の数 1

(全29頁)

I

㉓イオン選択性電極

㉑特願 昭52-58150

㉒出願 昭52(1977)5月19日

㉓公開 昭52-142584

㉔昭52(1977)11月28日

優先権主張 ㉕1976年5月19日㉖米国(US)

㉗687725

㉘1976年5月19日㉙米国(US)

㉚687966

㉛発明者 チャールズ・ジョセフ・バタグリア

ア

アメリカ合衆国ニューヨーク・ロ  
チエスター・ダムスン・ロウド85㉜発明者 ジャック・チーマン・チャン  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ウ  
エブスター・フォックス・ハロー  
1198㉝発明者 ダニエル・サルマン・ダニエル  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ロ  
チエスター・セント・ポール・ス  
トリート3051㉞発明者 デビッド・フィリップ・ハンブレ  
ンアメリカ合衆国ニューヨーク・ロ  
チエスター・ゲイトウェイ・ロウ  
ド42㉟発明者 クリド・パーシング・グローバー  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ピ  
ツツフォード・カート・ロウド19㉛発明者 サン・ヒュン・キム  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ロ  
チエスター・サウスリッジ・ドラ  
イブ98㉜出願人 イーストマン・コダック・カンパ  
ニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ロチエスター・ステイト・ストリー  
ト343

㉚代理人 弁理士 青木朗

外2名

## ㉛特許請求の範囲

㉛(a) 下記のいずれか一方からなる乾燥内部参  
照電極：(1) 金属の導電性層をその金属の不溶性塩の層  
と接触させたものと、アニオンとして前記金  
属塩層のアニオンを有する水溶性塩を含む電  
解質層とからなる金属／金属塩電極、又は(2) 導電性層と、最低2種類の水溶性レドツク  
スカツプル塩を含むレドツクスカツプル層と  
からなるレドツクスカツプル電極、であつて、  
前記水溶性塩を含む前記の層が前記塩と親水  
性重合体バインダーとをその重合体および塩  
のための溶媒に溶解した溶液の乾燥残留物か  
らなるもの；そして(b) 前記参照電極と接触している、被検試料と接  
触すべき部分が予め定めた均一な厚さを有して  
いる疎水性のイオン選択性膜、ここで、前記の  
膜は、キャリヤ溶媒中に溶解したイオンキヤリ  
ヤを分散含有する疎水性バインダーからなつて  
いる；

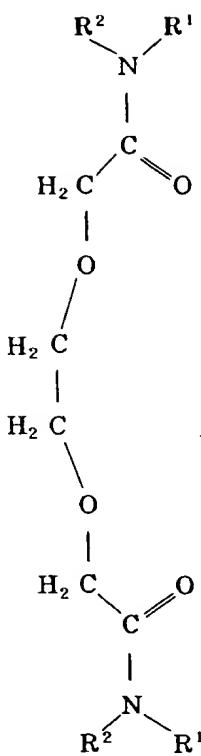
㉛ を含んでなる乾式操作可能なイオン選択性電極。

㉛ 前記疎水性バインダーがポリ塩化ビニル、ポ  
リウレタン、カルボキシル化ポリ塩化ビニル、ポ  
リ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルとの共重合体、シリ  
コーンエラストマー、ポリカーボネート、セルロースエステル、ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニ  
リデンとの共重合体、ポリビニルブチラールおよ  
びポリビニルホルマールからなる群から選んだ重  
合体である特許請求の範囲第1項記載の電極。㉛ 前記イオンキヤリヤがバリノマイシン、環式  
ポリエーテル、テトラフェニルボレート、テトラ  
ラクトン、マクロリドアクチン、環式ポリペプチ  
ド、第四級アンモニウム塩、次式の化合物：

2

—103—

3



(ただし式中、

I R¹ : -CH₃

R² : -(CH₂)ₙ-COO-CH₂-CH₃  
n = 1ないし10

II R¹ : -CH₃

R² : -(CH₂)₆-CH₃

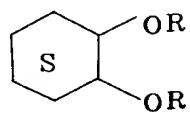
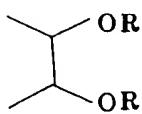
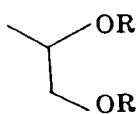
III R¹ = R² : -CH₂-CH₂-CH₃

IV R¹ : -CH₂-CH₂-CH₃  
R² : -CH₂-C-(CH₃)₃

V R¹ = R² : または

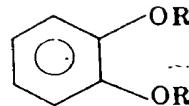
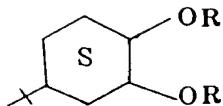
VI R¹ = R² : -CH₂- ) および次の構

造式の化合物：

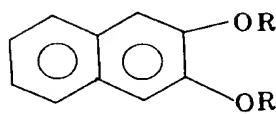
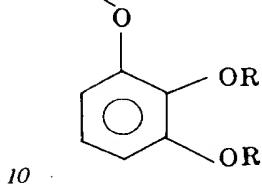


シスおよびトランス

4



5



(ただし式中

(a) R = CH₂CON(CH₂CH₂CH₃)₂

(b) R = CH₂CON-(CH₂)₁₁-CO₂CH₂CH₃)

15



からなる群から選んだものである特許請求の範囲第1項記載の電極。

4 前記キヤリヤ溶媒が芳香族エーテル、脂肪族エーテル、フタル酸エステル、アジピン酸エステルおよびセバシン酸エステルからなる群から選んだものである特許請求の範囲第1項記載の電極。

5 前記親水性バインダーがポリビニルアルコール、ゼラチン、アガロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル、ポリアクリル酸ヒドロキシエチルおよびポリアクリル酸からなる群から選んだ一員である特許請求の範囲第1項記載の電極。

6 前記レドツクスカツブルがフェリ／フェロシアン化鉄イオン対または第一／第二コバルトターピリジルイオンである特許請求の範囲第1項記載の電極。

## 発明の詳細な説明

この発明は、分析測定に、特に溶液中の特定イオン濃度を測定するための電極に関する。より具体的に述べれば、この発明は、水性液、特に血清のような体液中のイオン濃度をポテンシオメトリー的に測定するのに使用する多層要素に関する。

関連技術としては、溶液中のいろんなイオンを測定するためのタイプおよび構造が異なる多種多様の電極がある。かような測定用の器具は、参照電極および別個のイオン選択性電極を具備するのが一般である。イオン選択性電極には、参照電池が編入されている。参照電極およびイオン選択性

電極を同時に同一被検液中に浸漬すると、電気化学的電池が構成され、ポテンシヤルが発現する。このポテンシヤルは、イオン選択性電極が感ずる溶液中の特定イオンの濃度の関数であるそのイオンの活動度の対数に比例する。このポテンシヤルと溶液中のイオン活動度との関係は、周知のネルンストの式で表わせる。電極間のポテンシヤルの測定には、電気的測定装置、通常は直接読みとり回路またはゼロ電流電位差測定回路を使用する。

従来のイオン選択性電極は、既知ポテンシヤルの半電池一般には  $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{"XMC1"}$  と接触している既知の参照溶液を入れた電極本体（通常はあるタイプのガラス容器）を備え、その電極本体の開孔にイオン選択性のガラス膜を、未知の溶液中に電極を浸漬した際にはそのガラス膜が電極本体内の参照溶液およびその未知溶液の両者に接触するように取りつけた構造であつた。適当な金属プロウブにその金属の不溶性塩の層を被覆したものを電極本体中の参照溶液中に浸漬して、これを電極の接触に用いていた。電極の選択性は、ガラス膜の組成ないし成分により定まる。この明細書では、かような電極を「バレル」電極と呼ぶことにする。このタイプの電極については、米国特許第3598713号および同第3502560号に詳細な説明がある。

近年、合成重合体のイオン選択性膜が、イオン選択性ガラス膜の代替物として開発され、「バレル」電極を用いてポテンシオメトリー的に測定できるイオンの種類が多くなつた。かような膜は、一般に、イオンキャリヤの溶液を含浸させた重合体バインダーないし支持体からなる。このタイプの膜は、個々の注文に応じ、イオンキャリヤおよびその溶媒等を注意深く選択することにより、特定イオンを選択性的に透過するよう設計できる。このタイプの膜およびかような膜をガラス膜の代りに使用した「バレル」電極は、米国特許第3562129号、同第3691047号および同第3753887号に詳しく記載されている。

「バレル」電極の主たる利点は、選択性が高いことに加え、測定と測定との間にある種の厳格な調整操作を適用するなら、異なる溶液中の同一イオンの濃度測定に、電極を反復使用できることにある。

従来のイオン選択性電極の主たる欠点としては、

次のようなことがある。

- (1) 価格。一般に、電極1個が数百ドルもするであろう。
- (2) 脆弱性。ガラス電極の本体および膜が脆弱である。
- (3) 再現性。調整操作を極めて注意深く行つたとしても、体液のような未調整液の陰イオン活動度の測定に用いた電極は、先の被検液による汚染のポテンシヤルがあるため、その電極の（ガラスまたは重合体）膜の正確な組成が不明であり、そのため、結果はしばしば疑わしい。

これらの問題を解決する意図で、Cattral、R.W. および Freiser、H.、Anal. Chem.、43 1905 (1971) 並びに James、H.、Carmack、G.、および Freiser、H.、Anal. Chem.、44 856 (1972) は、白金線をたとえばジドデシルリン酸カルシウムのポリ塩化ビニル溶液の層で被覆してなるカルシウムイオン選択性の「被覆ワイヤー」電極を提案している（英国特許第1375785号も参照されたい）。だが、これらの著者等は、内部標準参照電極や内部参照溶液の使用について何も述べておらず、具体例の記載ではこれらの成分を排除している。かような電極の評価は、1972年10月にハンガリー国ムツトラフエレツトで開催されたイオン選択性電極についてのシンポジウムにおいて Stworzewicz、T.、Cyapkibwicz、J.、および Lesko、M.、等が発表した “Selectivity of Coated Wire and Ion-Selective Electrodes” と題する報告 (Punger、E.、編 Ion-S Selective Electrodes、259-267頁、1973年ブタペストで発行、中の議事録) 中にあるが、それによれば、かような電極は、電気的ポテンシヤルの変動が大きく、頻繁に再標準化を行う必要があるため、商業的使用が困難である。

他の公知のイオン選択性電極としては、米国特許第3833495号および同第3671414号記載の参照電極および水素イオン選択性電極がある。これらは、一端が被検液に対し開いている収縮自在の管構造体中に、しかるべき「溶媒媒体」たとえば寒天、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等で増粘したイオン性塩たとえば KC1 の参照溶液を入れ、これに浸漬した銀

一ハロゲン化銀参照電極を用いるものである。使用に当つては、参照溶液が被検液と直接接触し、間にイオン選択性膜は存在しない。また、推せんされている電極調製手順では注射器を用いて電解液を管構造体中に注入している事実からわかる如く、参照溶液はかなりな量の水を含んでいる。

フランス特許第2158905号には、しかるべき塩（たとえばKC1）の水和メチルセルロースゲル中の溶液や疎水性ポリスチレンイオン交換樹脂中の溶液を内部参照電解液として用いたイオン選択性電極が記載されている。ゲルやイオン交換樹脂は、たとえばパリノマイシンのようしならるべきイオンキャリヤを溶解ないし分散含有する有機ポリシロキサンやポリカーボネートからなるイオン選択性膜でもつてオーバーコートしておく。同特許に記載の内部参照電極は、コントロールされた塩（たとえばAgCl）の被覆をもつた金属ワイヤ（たとえばAg）からなる。前記いずれの参照電解液材料（すなわち、ゲルまたはイオン交換樹脂）を用いるにせよ、参照電解液材料は、イオン選択性膜の適用前、「水和」されている。

疎水性イオン交換樹脂材料を、同フランス特許に記載の如く、米国特許第3134697号の方法により製造した場合には、その含水率は15ないし50%である。かようなイオン交換樹脂材料から、この水和水を除去することが容易でないことは、当業者のよく知るところである。

米国特許第3730868号には、銀／ハロゲン化銀内部参照電極を用いる二酸化炭素感受性の電極が記載されている。このものはまた、オバーコートした二酸化炭素透過性膜を通つてくるCO<sub>2</sub>によつて起るpHの変化を検出するためのpHセンサーとしてキンヒドロン電極を用いている。だが、この特許には、前記レドックス電極をイオン選択性膜で直接オーバーコートしてイオン選択性電極とすることにより有用な電極が得られるだろることは全く示唆されていない。むしろ、CO<sub>2</sub>透過性膜を通つてくるCO<sub>2</sub>によるCO<sub>2</sub>濃度の変化を定量する電解液としてイオン交換樹脂を用いている。それ故、この米国特許の電極は、pHセンサーとして固体のキンヒドロン電極を用いている以外は、フランス特許第2158905号のものと同様である。

Genshaw 等への米国特許第3856649号

および同一著らによるAnalytical Chemistry 45卷1782-84頁所載の“Miniaturized Solid State Potassium Electrode for Serum Analysis”と題する論文には、カリウムイオン検出用の固体状態のイオン選択性電極が記載されている。このものは、ワイヤー上に、電導性の内部要素と（その表面部分にはカチオンとしてその内部要素のカチオン形を有し、またアニオンを有する塩がある）、その塩と密接しておりかつそのアニオンの水溶性塩を含む固体の親水性層と、そしてその親水性層と密接している疎水性層とからなり、これにより被検イオン含有液中に電極を浸漬した場合前記親水性層は被検イオン含有液と接触しないようになっている。この特許には、電極を、その製造過程中「水和した」状態に維持することが重要であるとあり、その第3欄第27-29行には、「この水和状態が、この発明の電極の適正機能にとつて重要であると思われる。」と記載されている。

前記Genshaw 著の特許には具体的に明記されていないが、前記の論文に明記されておりかつ後記実施例で示すとおり発明等もこの種の電極の評価に際して見出したとおり、正確な再現性のある結果を得るためにには、この種の電極は、製造後長期間乾燥状態（すなわち相対湿度40-50%の大気条件下）で保存したのであれば、使用前に水和しなければならない。水和するには、電極を水溶液中に保存するか、またはイオン活動度の測定に使用する前に、水溶液中で予備調整することが必要である。これを行わないと、少くなくとも電極が試料液によつて水和されるまでは、ネルソン式に合わない結果となり後で述べる如く実質的にランダムな変動を示す。さらに、もし電極を「乾いた」状態ですなわち予備調整を行わない状態で用いて約100μl以下のオーダーの少量の試料液中のイオンを定量するなら、そのワイヤー電極を平衡状態にするのに必要なかなりな量の水が吸収されるため、再現性のあるポテンショナルの読みが得られる前に現実のイオン濃度がかなり変化する。

したがつて、Genshaw 等の「固体状態」の電極は、それ以前のものに比べ、電極の大きさおよび測定に必要な試料の量の点で相当する利点があるけれども、なお、湿潤状態で保存するかまたは

使用前若干の期間水和させる（すなわち予備調整する）必要があるという欠点がある。

「イオン特異性測定電極」と題するイスラエル特許第35473号には、「導電性固体物質」すなわちグラファイト（粒状または密実）と導電接觸しているイオン選択性膜を有し、その導電性物質から電極のリード線をとり出しているイオン選択性電極が記載されているが、参照溶液やレドックスカッブルについて記載も示唆もない。

米国特許第3649506号および同第3718569号には、電気化学的に活性な金属の表面層をもつた導体を、ガラスと前記活性金属のハロゲン化物との混合物からなる第一被覆で次いでイオン選択性ガラスの第二被覆で被覆した「固体状態」のガラス電極が記載されている。これらの電極も、従来のガラス電極と同様な予備調整を必要とするであろう。

米国特許第3900382号には、酸素もしくは二酸化炭素電極としてかつイオン選択性電極として作用する小型電気化学的電極が記載されている。この特許の第2欄第43-53行には、各層は、電極の金属ワイヤー芯を各有機溶液中に浸漬し、次いで溶媒を蒸発することにより適用できるという趣旨の示唆があるが、これは同特許に17で示されている重炭酸ナトリウムと塩化ナトリウムと増粘剤とからなる「電解質層」については当らない。この層は「有機溶液」から得られるものではないからである。さらに同特許の第4欄、第49-58行には電解質液は水溶液であると明記されている。

この発明は、

- (a) 乾燥させた内部参照電極と
- (b) この参照電極に接触している疎水性のイオン選択性膜と

を備えた乾式操作可能なイオン選択性電極を提供する。

特に、この発明は、以下の記載から明らかな通り、

- (a) 下記のいずれか一方からなる乾燥内部参照電極：
- (1) 金属の導電性層をその金属の不溶性塩の層と接觸させたものと、アニオンとして前記金属塩層のアニオンを有する水溶性塩を含む電解質層とからなる金属／金属塩電極、又は

(2) 導電性層と、最低2種類の水溶性レドックスカッブル塩を含むレドックスカッブル層とからなるレドックスカッブル電極、であつて、前記水溶性塩を含む前記の層が前記塩と親水性重合体バインダーとをその重合体および塩のための溶媒に溶解した溶液の乾燥残留物からなるもの；そして

- (b) 前記参照電極と接觸している、被検試料と接觸すべき部分が予め定めた均一な厚さを有している疎水性のイオン選択性膜、ここで、前記の膜は、キャリヤ溶媒中に溶解したイオンキャリヤを分散含有する疎水性バインダーからなつてゐる；

を含んでなる乾式操作可能なイオン選択性電極を提供する。

この発明のイオン選択性電極は、イオン濃度の測定に使用前、これを予備調整する必要がない。

参照電極は、金属／金属塩参照半電池であつても、乾燥させた単一層もしくは多層のレドックスカッブル参照電極（後記の如く水性試料を適用すると同様に湿潤する）であつても、よい。この明細書で用いる「乾燥させた」なる語は後で定義する。

疎水性膜は、しかるべきキャリヤ溶媒に溶かした不活性イオンキャリヤを分散含有する疎水性バインダーからなるのが好ましい。被検試料との接觸面は実質的に平らなことが好ましく、それには、被検試料と接觸すべき場所が予め定めた均一な厚みであるような疎水性膜が好ましい。電極は、場合によつては支持体を有していてもよい。

液の電位差測定による分析用に設計したこの発明の新規イオン選択性電極は、構造が簡単で、しかるべき低価格で製造容易であるため使い捨て可能であり、しかも経済上一回きりの使用が可能であるため、測定毎にイオン選択性膜は元のままであり、ひいては結果が極めて正確である。後で詳細に説明するが、この発明の電極は、いろんな方式、形、大きさに製造できる。

この発明を完全に理解するには、電極ドリフトの現象を理解しなければならない。電極ドリフトとは、イオン含有溶液と接觸しているイオン選択性電極が感ずるポテンシャルの経時変動である。

電極ドリフトは、明らかにいろんな要因、たとえば時間の経過と共に被検溶液の溶媒（一般には

11

水)がイオン選択性膜を通過すること、このことにより被検液中のイオン濃度が電極の近傍のところで変動することなどによる。

イオン選択性電極はすべて多かれ少なかれドリフトするが、従来の電極では、これを予備調整してテスト条件下で遭遇するとと思われるものに近い平衡状態にすることにより、ドリフト現象を最少限にしている。このように、電極を用いる者がドリフトを起す要因を減ずることにより、テスト条件下でのドリフトを減じていたのである。してみれば、全く予備調整を施さないイオン選択性電極の使用は、深刻なドリフトを招き、通常は予備調整によつて達成される平衡状態がテスト条件下で達せられる以前には、イオン濃度の測定に使用不能であるようなポテンシヤル測定値しか得られないであろうと誰しも考えるであろう。この発明によれば、如何なる種類の予備調整も施すことなく使用できるイオン選択性電極を製造できること、そしてその電極が示すドリフトは、場合によつては相当なものであることもあるが、これを補正して被検液中の特定イオンの濃度を正確にかつ再現性よく測定できることがわかつた。

この明細書中「乾式操作可能な」なる語は、使用前に「湿潤」貯蔵(すなわち水溶液中に保持)をしたり、予備調整(すなわち塩溶液中に浸漬)を施さなくても、水溶被検液のイオン濃度の函数であるイオン活動度を再現性よくポテンシオメトリー的に測定できるイオン選択性電極を記載するのに用いる。この語の意味するところは、「乾式操作可能な」電極は、これを予め水和させたり前記の平衡状態にしたりしなくともポテンシヤルの正確な再現性のある検知可能な測定値を与え、これを補正して被検水溶液中のイオン活動度ひいてはイオン濃度を求めることができるということである。この発明の電極の多くは、RH 20%で貯蔵した直後に用いた場合ですら、乾式操作可能である。この語の実用的意味は、以下の記載および具体例からなお一層明らかになるであろう。

この発明の電極の個々の層に関し、この明細書中「薄い」ないし「薄層」なる語は、厚みが約1.25mm以下である層を記載するのに用いる。かような薄層は厚みが約0.25mm以下、特に約0.05mm以下のオーダーであるのが好ましい。

この明細書中、「乾式操作可能な」電極のイオ

12

ン選択性膜の厚さに関し「予め定めた均一な」なる語は、その層の被検試料と接触させるべき場所の厚み許容度を記載するのに用いる。この許容度は、そのような層をもつた電極が示すドリフトが補正できるなら、すなわち、電極を予備調整したり被検液中に長時間おいて被検液による調整を行つたりしなくとも、再現性のある検出可能なポテンシヤル測定値が得られ、その値から補正により、目的とする測定の許容誤差範囲内で濃度を求めることができるなら、充足されている。「予め定めた均一な」厚みをもたない電極は、ランダムなドリフトを示し、ポテンシヤル測定値を補正しても直接イオン濃度を求めることができる結果は得られない。乾式操作に必要な厚みの均一性は、一般には、膜厚の変動最大値が被検試料と接触させるべき膜の部分において20%以下でなければならない。

この明細書中で、この発明の電極の層に関して用いる「乾燥させた」なる語は、製造時にかよう20な層を乾燥条件すなわち高温、低蒸気圧等の条件に付し、充分量の溶媒ないし分散媒を除去して層を、その上に上塗層を施す前に、塗装業界で通常解説されている意味での非粘着性にすることによつて得られるかのような層の物理的状態を示すものである。この溶媒ないし分散媒を除去する乾燥こそが、この発明の電極に「乾式操作」可能性を付与する主たる一つの要因である。何故そうなるかといふ機構は充分には解明されておらず、またこの発明の電極はいかなる作用理論によつても何ら30限定されるものではないが、乾燥工程中に液の損失を伴つて層が収縮したことが、極端な低相対湿度すなわち20%RHまたはそれ以下といつた苛酷な貯蔵条件下においてさえ、「乾燥させた」層とこれに隣接上塗りしたイオン選択性膜との間の35緊密な接触を保証するものと思われる。この点に関し、製造時の乾燥条件の相対湿度は、予期される使用条件との関連で選択決定するのが一般に望ましい。そのようにすれば、イオン選択性膜に最適の水和状態を達成できるであろう。だが、その40ようになくても有用な電極は得ることができる。この発明の電極のある種の乾燥させた層用のより具体的な条件および要件については後記する。

この明細書でいう乾燥させた層の典型的なものは、次の条件下で層を形成することにより得られ

る層である。

(A) 約5ないし約9重量%のゼラチンを含む溶液を約 $6.48 / \text{ml}$ のレベルで適用し、これを次の条件で乾燥させる。すなわち、

(1) 約6分間 $4^{\circ}\text{C}$ 、50%RHの露点で冷間セ

ットし、そして

(2) 約4分間 $21^{\circ}\text{C}$ 、50%RHで乾かす。

(B) 約5ないし約9重量%のポリビニルアルコールやポリアクリル酸2-ヒドロキシエチルを含む溶液を約 $6.48 / \text{ml}$ のレベルで適用し、これを次の条件で乾燥させる。すなわち、

(1) 約6分間 $5.5^{\circ}\text{C}$ 、50%RHでヒートセッ

トし、そして

(2) 約4分間 $35^{\circ}\text{C}$ 、50%RHで乾かす。

これらの乾燥条件は 絶対的なものではないが、  
参照電解質層用のバインダーとして適切ないろん  
な重合体マトリックスを用いて、この明細書に記  
載した型の乾燥させた層を得るのに使用できる代  
表的条件である。このようにして得られる層は、  
イオン選択性膜適用前の参照電極層に必要な「乾  
燥度」を有する。

この発明の電極は、一般に変動係数が約10%  
よりも小さい濃度測定値を与える。好ましい態様  
によつて製造した電極の場合はこの変動係数は約  
3%よりも小であり、かつ特に好ましい態様によ  
れば約2%以下の変動係数を達成できた。変動係  
数とは、標準偏差を平均で割つて100を掛けた  
ものである。平均とは、一連の多数の測定値の算  
術平均値すなわち測定値の合計を測定回数で割つ  
た値である。標準偏差とは、一連の測定で得た各  
測定値と平均値との差を求め、各差をそれぞれ二  
乗し、二乗して得た値を合計し、測定回数で割り、  
そしてその結果を開平して得られる数のことであ  
る。

既述の如く、従来「固体状態」の電極と呼ばれ  
ていたものは、内部電解質として、塩の水溶液、  
水和した塩、または塩含浸ガラス層のいずれかを  
含むことがイオン濃度の測定を行うのに必要であ  
つた。これらの公知電極はいずれも、イオン濃度  
の測定に使用する前に、予備調整を行う必要があ  
つた。この発明によれば、驚くべきことには、  
「乾燥させた」内部参照電解質と予め定めた均  
一な厚みのイオン選択性膜とを有する電極を用いれ  
ば、従来は予備調整を施した電極でしか達成でき

なかつたレベルの精度でもつてイオン濃度のボテ  
ンシオメトリー的測定を、外気条件下でしかも実  
質的な予備調整ないし湿潤貯蔵を何ら必要とせ  
ず、実施できることがわかつた。この発明のイオ  
ン選択性電極は、乾いた固状外観を呈し、かつた  
つた一滴(すなわち約 $5.0 \mu\text{l}$ 以下好ましくは約  
 $10 \mu\text{l}$ )の被検液でもつて正確な測定を実施で  
きる。この発明の電極は使用前に予備調整する必  
要がなく、一般に5分以内で測定を実施でき、し  
かも価値が安く、一回きりの測定で廃棄できるた  
め、使用による汚染を回避でき、新しい測定毎に  
イオン選択性膜の完全無欠性が保証されることに  
なる。さらに、この発明のイオン選択性膜を用い  
る新規測定法によれば、迅速でしかも正確なイオ  
ンの定量を行うことができる。

以下、この明細書中で一つの層を他の一つの層  
の上に「被覆」、「適用」または「塗布」すると  
記載するが、これらの語は、一層の上に他層を積  
層ないし沈積することならびに通常の塗布、浸漬  
または押出技法を用いて各層を層づみする実際の  
被覆操作を含む意味であることはいうまでもない。

この発明の乾式操作可能なイオン選択性電極は、  
(a) 乾燥させた内部参照要素と、

(b) その参照電極と接触している疎水性のイオン  
選択性膜であつて被検液と接触させるべき部分  
が予め定めた均一な厚みであるものと、そして

(c) 場合によつてはさらに支持体と  
からなる。

#### 参照電極

溶液中のイオン活動度ひいてはイオン濃度の測  
定に有用な任意のイオン選択性電極におけると同  
様に、この発明の電極も内部参照電極を有する。  
内部参照電極は、一定の参照ボテンシャルを示す  
のであるが、この参照ボテンシャルに対して、イ  
オン選択性電極と被検液との界面で発生するボテ  
ンシャルを測定するわけである。

この発明によれば、内部参照電極には二つのタ  
イプがあり、いずれも有用な結果を達成するのに  
必要な一定の参照ボテンシャルを示す。有用な参  
照電極は、

- (1) 金属／金属塩電極(第1図)および
- (2) レドックスカップル電極(第2図)  
である。

#### 金属／金属塩電極

普通に用いられる内部参照電極は、金属をその金属の不溶性塩と接触させてなり、その不溶性金属塩が電解質すなわち当該金属塩のアニオンを含む溶液と接触している。極めて普通に用いられるかのような要素の一例は、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{XMC1}^-$  (式中  $\text{XMC1}^-$  は既知  $\text{Cl}^-$  濃度の溶液を示す) で表わすことができ、塩化銀被覆を施した銀ワイヤーからなる。このものはたとえば銀ワイヤーを既知塩素イオン濃度の水溶液中に浸漬することにより製造できる。カロメル電極、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  は、この型の電極の他の一例である。この型の内部参照電極は、大抵のパレル電極において、また既知のいわゆる「固体状態」の (Genshaw 等への前記米国特許においてそう呼ばれている) 電極において用いられている。既知の「固体状態」の電極においては、電解質溶液は既述のとおり、水和したゲル、水和した PVA、疎水性イオン交換樹脂等からなる。これに対し、この発明の参照電極は、製造の間に乾燥され、そして予期できないことであるが、使用前に調整する必要がない。

この発明によれば、金属/金属塩参照電極は、金属の導電性層を公知の電極で用いられているようなその金属の塩の層と接触させたものと、その金属塩層と接触している乾燥させた電解質とを有する。

導電性金属層は、この明細書に記載する電極の構造特に方式と矛盾しない限り、かのような電極に従来用いられていた周知の型の任意のしかるべき導電性金属からなることができる。特に有用な導電性金属としては、銀、ニッケル、白金および金のしかるべき薄い層がある。

導電性層と接触している塩層は、導電性層の金属と共に一定の界面電位を確立するものであれば、導電性層の金属の任意の不溶性塩から実質的になることができる。かのような層は、周知でありかつ前掲の特許その他の刊行物に詳しく記載されているが、一般には当該金属の酸化生成物である当該金属の塩、たとえば  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  等からなる。この発明の特に好ましい態様では、前記周知の  $\text{Ag}/\text{Ag}_n\text{X}$  (式中 X は  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  または  $\text{I}^-$  で  $n$  は 1 または 2 である) なる界面を用いて参照電極のポテンショナルを確立する。この型の電極要素は、いろんな周知技法を用いて

製造できる。一例をあげれば、銀の層をワイヤー、箔または支持した薄層として溶融ハロゲン化銀中に浸漬することにより製造できる。この発明の好ましい態様にあつては、後記する型のしかるべき支持体、好ましくは絶縁性フィルム上に銀を真空蒸着し、次いでその銀層の表層を化学的にハロゲン化銀にかえることにより、前記の銀/ハロゲン化銀カツプルを作成する。一般に金属を化学的に金属ハロゲン化物に加える技法としては、金属 (この場合には銀) の表面を、形成したいハロゲン化物と同一のアニオンを有する塩の溶液に、所望の化学反応が起るのに充分な時間、充分な温度で接触ないし照露する方法がある。この種の化学反応に必要な代表的諸条件は周知であるが、簡単でかつ好ましい技法を後記の実施例に例示する。かような電極を製造する他の有用な技法は、米国特許第 3591482 号、同第 3502560 号および同第 3806439 号に記載されている。これらの特許に記載された技法は、いずれも主としてワイヤー電極の製造を目的とするものであるが、その技法を重合体支持体フィルム薄層上に担持した電極の製造に転用することは当業者に容易であろう。別法としては、ハロゲン化銀の島状の層を銀層上に適用してもよい。もつとも銀とハロゲン化銀の間に適正な接触が維持されることを条件とする。

金属/金属塩界面における金属層と金属塩層との厚さの比は実質的に任意であるが、充分に緻密な金属塩の層を保証する好ましい態様においては、不溶性金属塩層の厚みを導電性金属層全体の厚みの 10% 以上とするのが好ましい。真空蒸着した銀層の表層をしかるべき塩にかえるこの発明の好ましい態様においては、銀層の厚みの約 10% ないし約 20% を化学的変換技法により銀塩にかえる。この発明の金属/金属塩参照電極における第二の構成要素は、電解質層からなる。この発明の好ましい態様においては、この電解質層は、乾燥させた親水性層である。

この発明の乾燥させた電解質溶液は、塩と共に固溶液になつてある親水性バインダーからなる。好ましい態様によれば、この塩のアニオンは金属塩層の塩のアニオンと共通であり、そしてこの塩のカチオンの少くとも一部は測定すべきイオンと同一である。

この明細書でいう「乾燥させた」親水性電解質溶液は、米国特許第3856649号記載の水和したポリビニルアルコール層と明確に相異なる。この発明の「乾燥させた」参照溶液は、塩およびしかるべき親水性重合体バインダーをそれらの塩および重合体用の溶媒に溶かした溶液の乾燥残渣からなる。

この区別は、この発明の電極の製法および使用法についての後記記載によりなお一層明瞭になるであろう。

「乾燥させた」参照電解質溶液用のバインダーは、密着した凝集性のある連続層であつて、電解質層の塩と、また被覆によつて層を形成するならイオン性塩および重合体バインダー両者の溶媒系と混和性であるものを形成するのに適切な任意の親水性物質からなることができる。この型の好ましい物質は、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アガロース、脱イオン化ゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ヒドロキシエチル、ポリメタクリル酸、ヒドロキシエチル、ポリアクリル酸等の親水性の天然および合成重合体フィルム形成物質である。これらの物質中特に好ましいものは、ゼラチン(特に脱イオン化ゼラチン)、アガロース、ポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸ヒドロキシエチルのような親水性コロイドである。

イオン性塩の残留溶媒が「乾燥させた溶液」中に若干残つて重合体層内の電解質電導度に寄与するに相違ない。したがつて、残留溶媒が全く無くなるように層を完全に乾燥してはならない。一般則としては、水が溶媒である場合は、残留水は、「乾燥させた溶液」の全重量の約20%未満、好ましくは20%未満の有意量特に好ましくは1ないし2%であり、そして「乾燥させた」電解質は非粘着性である。水以外の溶媒の場合も同様な残留溶媒レベルが望ましい。

重合体バインダー溶液中に溶かすイオン性塩は、電極の金属/金属塩部分の組成によつて定まるであろう。たとえば、不溶性金属塩としてAgClを用いたカリウム選択性電極の場合は、塩化ナトリウム等も使用できないことはないが、論理上塩化カリウムを選ぶべきである。同一構造の装置でナトリウムイオンを測定する場合には、塩化ナトリウムが有用であろう。すなわち、塩は、一般に、

アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土金属ならびに電極が応答するその他任意のしかるべきカチオンから選んだカチオンを有し、かつアニオンとしては金属塩層の組成によりハロゲンまたは硫黄を有する水溶性塩であろう。これらのアニオンの導電性金属塩は通常水に不溶である。

重合体バインダーおよびイオン性塩用の適當な溶媒は、主としてそれらの重合体および塩の種類による。一般には、それらの塩および重合体を溶かす極性溶媒でよい。すなわち、水はポリビニルアルコールやゼラチンのような親水性物質層用の好ましい溶媒である。

「乾燥させた」電解質層厚みにより電極の応答特性がある程度決まるから、一般には、「乾燥させた」層をどちらかといえば薄くするのが望ましい。約0.0025mmないし約0.013mmの乾燥厚さの層が有用であることがわかつた。好ましい厚さは約0.005mmである。もちろん、電極の応答特性が重要でない場合には前記層の厚みを広範に変化でき、その上限および下限は、当業者の技術常識および出来上った電極の使用条件によつて定まるであろう。

「乾燥させた電解質層」内におけるイオン性塩の濃度もまた、所要の応答時間等特に重合体の使用量により、広く変化し得る。バインダーレベルが約2.4g/m<sup>2</sup>ないし約10g/m<sup>2</sup>である好ましい態様においては、塩濃度は約1.40ないし約2.5g/m<sup>2</sup>であることができる。塩濃度がこのレベルより下の場合には、電極ドリフトが問題になることがある、またこのレベルよりも上の場合には、層の塗布が若干困難になる。もちろん、ドリフトがあまり問題でなく、実質的に厚めの層を用いる場合とか、または塗布以外の技法によつて層を作成する場合には、前記範囲外の塩濃度も使用できる。一般には、層中全固形分の約30ないし約50重量%の塩濃度が好ましい。

参照電極を、一層の上に他の一層を塗布することにより製造する場合には、製造の際の塗布溶液中に界面活性剤ないし塗装助剤を配合するのが望ましいことがある。かような添加剤は、一般に非イオン性であるべきであり、その組成がどのようなものであれ、各電極層界面に存在する一定の電位差を変更するようなイオンを含んでいてはならず、かつ電位差測定に対し不活性であるのが好ま

しい。もちろん、各界面における電位差を変更するような添加剤を用いた場合には、2個の同一イオン選択性電極を用い、一方は既知イオン濃度の溶液に他方は未知のテスト溶液に接続して、それらの電極の読みを対比する示差測定法を用いることにより、前記変更はこれを補正することが可能である。前記の目的に対し有用であることが判明した物質の中には、サポニンのような天然の界面活性剤、ポリエチレングリコールのような合成物質およびOlin Mathieson社からSurfactant 10Gという商品名で市販されている物質がある。この型のその他の有用な物質としては、Rohm & Haas社が市販しているTX-100、TX-405等のようなオクチルフェノキシポリエトキシエタノール類がある。

別の態様によれば、有用な金属／金属塩(特にAg/AgX)参照電極要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。

かような操作によれば、金属(すなわち銀)および金属塩(すなわちハロゲン化銀)の一方または両者は、しかるべきハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、所定の処理を施すことにより製造できる。たとえば、有用なハロゲン化銀層は、真空蒸着した銀層に、通常の細粒塩化銀—ゼラチン乳剤を、ゼラチン0.054ないし0.54g/m<sup>2</sup>そして塩化銀として銀1.16ないし1.83g/m<sup>2</sup>のカバレジで塗布することにより製造できる。かような電極は、塩素イオン標準溶液を用いて調べたところ、ネルンストの式に実質上一致する応答を示した(すなわち、傾きは約5.9mv/1桁)。

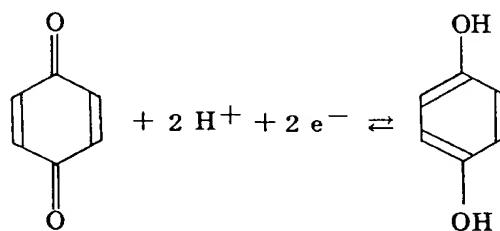
前記如くしてハロゲン化銀層をオーバーコートできる有用な銀層は次のようにして製造した。すなわち、ポリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀—ゼラチン乳剤の層を通常の写真フィルム製造技法により、塩化銀として銀2.02g/m<sup>2</sup>そしてゼラチン9.5mg/m<sup>2</sup>のカバレジで塗布した。次いでその塩化銀層を、Kodak Developer D-19として知られている標準的な白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像した。この層を充分水洗し乾燥した後、前記の如く塩化銀乳剤でオーバーコートした。この電極試料の標準塩素イオン溶液に対する応答は満足すべきであった。

有用な電極はまた、金、銅およびニッケルの蒸着層上に塩化銀乳剤を塗布することにより、また

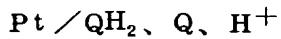
細粒臭化銀乳剤を用いて金属塩層を作成することにより、得ることができた。

#### 酸化還元電極

この発明の実施に有用な第二の型の内部参照電極は、いわゆる酸化還元電極(以下レドックス電極といふ)である。レドックス電極は公知であつて、一般には同一化学種の2つ異なる酸化状態のものを含有する溶液中に浸漬している不活性金属ワイヤーからなる。かような電極の一例は、第一10および第二鉄イオンを含有する溶液中に浸漬している白金ワイヤーからなるものである。この電池は、Pt/Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>と略記できる。電極反応はFe<sup>+++</sup> + e<sup>-</sup> ⇌ Fe<sup>++</sup>である。2つの異なる酸化状態で存在する有機分子を用いてもレ15ドックス電極を作成できる。最も広く用いられているこの型のものは、いわゆるキンヒドリン電極であつて、この場合レドックス系は



であり、電池は



と略記できる。この型のレドックス電極もこれを「固体状態」に作成し、この発明のイオン選択性複合電極の内部参照要素とすることができます。また、かような電極は、溶液中の全イオン濃度の測定において、標準カロメル(すなわちHg/HgCl<sub>2</sub>)電極のような通常の外部参照電極の代りに、外部参照電極として使用することもできる。米国特許第3730868号には、かようないレドックス電極も記載されている。

この発明のレドックス電極は、

- (a) 固体の電導性層を
- (b) レドックスカップル

に接触させてなる。レドックスカップルは、これを電導性層中に溶解ないし分散させてもよいし、またはこれをしかるべきバインダー中に溶解ない

し分散させて別個の固層となし、その固層を導電性層を導電接触させてもよい。

#### 導電性層

レドックス参照電極の導電性層は、電導性物質すなわち導体（当業界で通常理解されている意味での導体）からなる。もちろんことであるが、導電性物質は、レドックス組成物と、電極の作動に必要な所望のかつコントロールされた方ですなわち安定な参照ボテンシヤルを確立するように反応する以外の相互反応をおこしてはならない。カーボン、白金、金およびニッケルのような不活性導体を用いて有用な結果が得られた。導体は、レドックスカップルと不安定な電気化学的またはその他望ましくない相互反応を起さないように選択する限り、任意のものでよい。特に有用な導体は、後で詳記しつつ実施例からわかるとおり、カーボン（特に粒状カーボン）である。

カーボンの場合における如く、不活性導体がバラバラの導電性粒子の形である場合には、ある種のバインダーないしマトリックスによりかような粒子を固層内で電導的接触に保持する必要があることがある。バインダーは、緊密な粒子対粒子の接触および導体とレドックスカップルとの導電接觸を与える任意の物質であることができる。かようなバインダーは、比較的低濃度の親水性重合体たとえばゼラチン、ポリビニアルコールやポリビニルピロリドンからなるのが一般的である。だが、シリコーンゴムのような疎水性重合体をバインダーに用いることも可能である。どのようなバインダーを用いるにせよ、導体とバインダーとの比を充分高くし、それにより層の抵抗が低くなり適正な電導度が保証されるようにしなければならない。これは、導体とバインダーとの重量比を約1:1ないし約3:2とすることにより達成できる。

#### レドックスカップル組成物

レドックスカップル組成物は可溶性レドックスカップルから成りそして電極が湿润されかつレドックスカップルの少くともある部分が溶解し導体と接觸するような時間まで組成物を固体形状に保持する何らかの手段が必要である。この為のその他の手段は一般に、ある種のマトリックス若しくはバインダ又は、固溶液若しくは分散液としてレドックスカップルを含むその他のマトリックス若

しくはバインダから成る。

本発明のレドックスカップルは既述のごとく酸化状態の異なる一对の同一化学種（通常はイオン）から成る。

5 本発明の参考電極のフォーマルポテンシヤル即ちある特定のイオン強度における還元及び酸化成分の等しい濃度でのレドックスカップルの電気的ボテンシヤルは

(1) あるレドックスカップル及び

10 (2) 酸化成分活動度と還元成分活動度との比により定まる。

本発明の好ましい態様により、酸化成分と還元成分との比（即ちある酸化状態の物質とその他の酸化状態の物質とのモル比）は約1である。当然15のことながら本願明細書記載の電極を用いて行う測定の型に依存してこの比は非常に広範囲に可変である。

試料溶液で電極が湿润される時、レドックスカップルは、導電性層との間に安定な界面を形成し、  
20 安定かつ再現性のあるボテンシヤルを確立できねばならない。即ちレドックスカップルは電位差測定回路が閉じた時一定の様式で導電性層と電子を交換できねばならない。導電性層とレドックスカップルとは共働して、レドックスカップルと導体  
25 との早い電気化学的交換反応においてレドックス化学ボテンシヤルを生じる。一定のボテンシヤルを確立するこの能力を、レドックスカップルと導伝性層との「適合性（compatibility）」としてこの明細書で参照する。所定の導体でそのような  
30 一定のボテンシヤルを容易に確立するレドックスカップルを導体と「適合性（compatible）」があると言う。

好ましい態様に従つて当然のことながら保存性のよい電極とする為にカップルの酸化及び還元型  
35 は所望の保存時間の間安定であらねばならない。

本発明の首尾よい実施に特に有用であることが分つているレドックスカップルには、  
Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-3</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup>の如き第II/第I鉄イオンカップル及びCo<sub>2</sub>(テルビリジル)<sub>2</sub><sup>+3</sup>/  
40 Co<sub>2</sub>(テルビリジル)<sub>2</sub><sup>+2</sup>（テルビリジルは2・6-ジ-2'-ピリジルピリジンである）の如き第II/第Iコバルトカップルがある。

適合性導電性層と電子を交換することができそして有用な保存性を提供する為に空気酸化に対し

十分安定であるレドックスカップルは本発明の首尾よい実施に有用である。

レドックスカップルをマトリックス又はバインダを用いることなく固層として直接導電性層へ適用できるけれども、多くの有用なレドックスカップル高い溶解度及びこの型の物質を固体形状(即ちたとえば結晶等)で導電性層へ適用する際の困難から、レドックスカップルを適切に多孔性であるか又は水浸透性バインダ又はマトリックス中の分散液又は溶液として適用することが一般に望ましい。

レドックスカップル用の好ましい水浸透性マトリックスはゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のような親水性コロイドから成る。このコロイドは特に次の(a)及び(b)のようであれば非常に好ましい。

(a) 十分に硬化又は架橋しコロイドと接触しうる水によりその実質的な溶解が防がれていること及び

(b) 導電性金属層との電解質的接触を可能にする程の十分に親水性であること。

前述のごとく、多孔性の故に湿润可能であり又はこの多孔質の故にレドックスカップルの粒状部材間の導電接触を可能にする疎水性物質の非常に多孔性の層を用いることも可能である。かくして酢酸セルロース又は85/10/5ポリ(n-ブチルメタクリレート-コ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-コ-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート)のような疎水性物質の水浸透性で非常に多孔質層をレドックスカップルのバインダ又はマトリックスとして使用することができる。

レドックス参照電極は一般に二層配置(即ち不活性導体の固層が上に重ねた固体乾燥レドックスカップル層と導電接觸している)で作成するけれども、不活性導体とレドックスカップルとの双方を単一層へ配合し有用な電極が得られることも分つている。単一層の場合には、合体層のレドックスカップル層と関連して前記した型の親水性マトリックスを用いることが好ましい。しかしながら疎水性バインダも有用である。単一層参照電極の態様は以下の例に記載する。

それらの作成及び使用の技法は、本明細書記載の二層又は二重層電極の作成と同一である。

### イオン選択性膜

前記内部参照電極のいずれを使用するときでも、イオン選択性膜は積層、コーティングまたは他の方法でその上に直接適用される。この発明を効果的に実施するためには、イオン選択性膜は製作時に適用して、少なくとも試験溶液と接する領域においてイオン選択性膜と隣接する参照電極の表面とを密接にかつ均一に確実に接觸させて「乾式操作可能な」電極を得ることが重要である。イオン選択性膜と乾燥させた内部参照電極との製作時のこのような緊密な接觸は、イオン選択性膜と試験溶液とが接觸するとほとんど直ちに応答する参照電極-イオン選択性膜の界面を生成する。

この発明に有用な型のイオン選択性膜を記載する特許および刊行物のうちで、次のものがある:

米国特許第3562129号、同第

3753887号、同第3856649号;

英国特許第1375446号;

ドイツ国特許公開第2251287号;

Morf. W. E.、Kohr. G. および Simon. W.、"Reduction of the Anion Interference in Neutral Carrier Liquid-Membrane Electrodes Responsive to Cations"、Analytical Letters、Vol. 7、No. 1、pp. 9-22 (1974);

Morf. W. E.、Ammann. D.、Pretsch. E.、および Simon. W.、"Carrier Antibiotics and Model Compounds as Components of Ion-Sensitive Electrodes"、Pure and Applied Chemistry、Vol. 36、No. 4、pp. 421-39 (1973);

Ammann. D.、Pretsch. E.、および Simon. W. "Sodium Ion-Selective Electrodes Based on Neutral Carrier"、Analytical Letters Vol. 7、No. 1、pp. 23-32 (1974);

Cattrall. R. W.、および Freiser. H.、Anal. Chem.、43. 1905 (1971);

James. H.、Carmack G.、および Freiser. H.、Anal. Chem.、44. 856 (1972)。

よく知られたこの型の膜は、一般にその中に分

散したイオンキャリヤをもつ不活性な疎水性バインダーまたはマトリックスを含む。イオンキャリヤは膜に選択性を付与する。キャリヤはキャリヤ溶媒中に溶けていて膜中の適切なイオン移動度を提供する。また、キャリヤ溶媒は膜のバインダー 5 に対して可塑剤として作用する。

この発明のイオン選択性膜に使用するバインダーには、十分な透過性をもつてイオノフォアおよびイオノフォア溶媒とともにそれを横切る見掛けのイオン移動度を生ずる薄いフィルムを形成できる。詳細には、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ボリアクリロニトリル、ポリウレタン（とくに芳香族ポリウレタン）、ポリ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルとの共重合体、ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニリデンとの共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、シリコーンエラストマー、ポリビニアルコールの共重合体、セルロースエステル、ポリカーボネート、塩化ビニルのカルボキシル化重合体ならびに有用であることがわかつているこのような物質の混合物および共重合体である。イオンキャリヤとキャリヤ溶媒を含むこのような物質のフィルムは、ふつうのフィルムコーティング法またはキャスト法を用いて製造でき、そして実施例に示されている 25 ように、内部参照電極またはある適当な中間層上に直接にコーティングおよびフィルム形成することにより、あるいは別個に形成しあつそれに横層することによって形成できる。

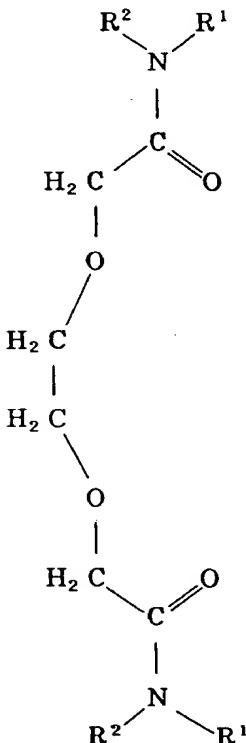
イオン選択性膜に使用するイオンキャリヤは、 30 一般に所望の特定のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは他のイオンとそれ自体優先的に連合または結合できる物質である。イオンがキャリヤと連合するようになる仕方は完全には理解されないが、一般に配位またはイオン交換による立体的捕捉現象の錯化であると考えられる。適当なイオンキャリヤーは、下により詳しく説明する。

特定のイオンに対する電極の選択性はイオンキャリヤーの化学的性質によるので、帶電しないイオンキャリヤーとして異なる化学的成分を使用すると異なるイオンに対して特異性であるイオン選択性電極に使用するための異なる膜が得られる。このような成分の例は多数あり、抗生物質である

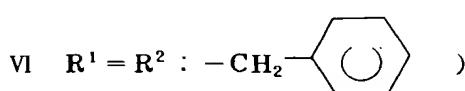
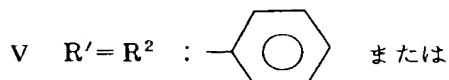
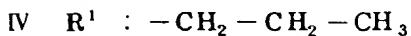
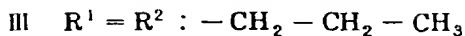
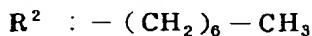
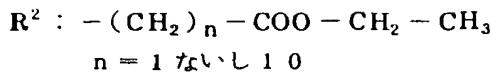
とし知られているそれらのいくつかには次のものがある：

- (1) バリノマイシン、カリウム選択性（ナトリウム以上）、この発明に従つて構成された膜に  $10^{-4}$  程度のカリウムイオン選択性と  $10^{-2}$  程度のアンモニウムイオン選択性（ナトリウム以上）を付与するイオンキャリヤ；
- (2) 膜をリチウム、ルビジウム、カリウム、セシウムまたはナトリウムに対して選択性とする種々の構成の環式ポリエーテル；および
- (3) バリノマイシンに類似するイオン選択性をもつ他の物質、たとえばバリノマイシン群の他の物質、テトララクトン、マクロリドアクチン（モナクチン、ノナクチン、ジナクチン、トリナクチン）、エンニナチン群（エンニナチン A・B）、シクロヘキサデプシペプチド、グラミシジン、ニゲリシン、ジアネマイシン、ニスタチン、モノンシン、アンタマニドおよびアラメチシン（環式ポリペプチド）。

また、次式の物質の1種または混合物も使用できる：

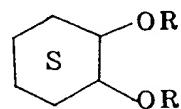
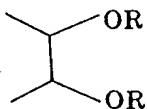
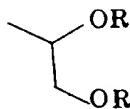


（ただし式中、  
I R<sup>1</sup> : -CH<sub>3</sub>

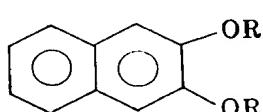
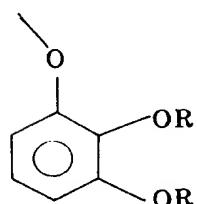
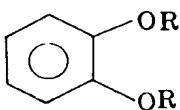
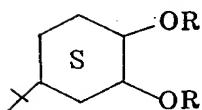


他の有用なイオンキャリヤーの例は第4級ボレート(ことにテトラフェニルホウ素)および第4級アンモニウム塩である。トリフルオロアセチル-p-アルキルベンゼンのような化合物は米国特許第3723281号に、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>について記載されている。

また、次の構造式の化合物は、イオノフォアとして有用である：



シスおよびトランス



(ただし式中

- (a) R = CH<sub>2</sub>CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- (b) R = CH<sub>2</sub>CON-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

|  
CH<sub>3</sub>

これらの物質は Amman, D. 、 Bissig, R. 、 Giizzi, M. 、 Pretsch, E. 、 Simon, W. 、 Borowitz, I. J. 、 Weiss, L. 、 Helv. Chim. Acta, 58, 1535 (1975) に記載されている。

多数の他の有用な物質は前記刊行物および特許、ならびにこの主題に関する他の文献に記載されている。

膜中のイオンキャリヤの濃度は、もちろん、使用する特定のイオンキャリヤ、イオンが行う分析、キャリヤ溶媒などとともに変化するであろう。しかしながら、一般に、膜の厚さがここで好ましいと仮定して、膜 1 m<sup>2</sup> 当り約 0.1 g 以下のキャリヤ濃度は限界の、一般に望ましくない結果を生ずる。約 0.3 ~ 約 0.5 g / m<sup>2</sup> のイオンキャリヤ濃度は好ましい。イオンキャリヤはこれより非常に高いレベルで加えることができるが、これらの物質の多くのコストのため、このようなレベルは経済的に不利である。

キャリヤ溶媒は膜中のイオン移動度を提供する。このような膜内のイオン移動機構は完全には理解されないが、キャリヤ溶媒の存在はすぐれたイオンの移送を得るために明らかに必要である。

キャリヤ溶媒は、もちろん、膜のバインダーと相溶性であり、キャリヤに対する溶媒でなくてはならない。この発明の構造において、2つの他の特性が最も望ましい。1つはキャリヤ溶媒は十分に親水性であつて、それに適用する水性試料で膜を急速にぬらして、試料と膜との間の界面を横切るイオンの移動を許すことである。別法として、膜と接する試料とキャリヤとの間の接触を改良する適当な非妨害性表面活性剤の作用により、キャリヤを親水性としなければならない。

他の高度に望ましい特性は、キャリヤ溶媒は水に十分に不溶性であつて、以後説明するように膜の表面と接觸した水性試料中に有意に移動しないということである。一般に、水中への溶解性の上限は約 4.0 g / l であり、好ましい限界は約 1 g / l 以下に存在する。これらの限界内で、バインダーとも相溶性であるイオンキャリヤに対する溶媒の実質的に任意のものを使用できる。前述のように、もちろん溶媒はバインダーの可塑剤であることも好ましい。また、キャリヤ溶媒は実質的に非揮発性であつて電極に延長した貯蔵寿命を与

えることが望ましい。有用な溶媒のうちにはフタレート、セバケート、芳香族および脂肪族のエーテルおよびアジベートがある。以下の実施例8に示すように、特定の有用なキャリヤ溶媒の例はプロモフエニルフェニルエーテル、3-メトキシフエニルフェニルエーテル、4-メトキシフエニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフェニルホスホネート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、オクチルジフェニルホスフエート、トリトリルホスフエートおよびジブチルセバケートである。このクラス内でとくに好ましいものは、イオンキャリヤとしてバリノマイシンを使用するカリウム電極に対するプロモフエニルフェニルエーテルである。多数の他の有用な溶媒は前記参考書に詳述されており、これらの参考書はイオン選択性膜の製造について記載しており、ここに記載する型の電極の組み立てを許すこれらの膜の任意のものをこの発明の実施において有効に使用できる。

膜中のキャリヤ溶媒の濃度も一定の膜の成分とともに大きく変化するであろうが、約1:1～約5:2のキャリヤ溶媒対バインダーの重量比是有用な膜を提供する。膜の厚さは下に多少より詳しく説明するように電極の応答に影響をおよぼすであろう。この層の厚さは約0.125mm以下、好ましくは約0.025mm以下に維持することが好ましい。より詳しく後述するように、イオン選択性膜の厚さの均一性はここに記載する型の電極の最適利用において重要な役割を演ずる。したがつて、貯蔵可能性と応答時間の短かいことにおいて最大の利益を得ようとする場合、イオン選択性膜は上に規定したように比較的均一であるべきである。

#### 支持体

好ましい態様に従うと、この発明のイオン選択性電極は支持体を含み、この支持体は直接にまたはある介在する接着改良層により以後詳述する電極の他の必要な部分を支持できる任意の材料からなることができる。したがつて、支持体はセラミックス木材、ガラス、金属、紙、または注形、押出しもしくは成形したプラスチックもしくは重合体物質などからなることができる。支持体はその上に横たわる電極の成分を支持でき、不活性であり、すなわち、たとえばコントロールされない方法で上に横たわる物質の1つと反応することによ

り観測される指示ポテンショナルを妨害しないかぎり、支持体の組成は重要ではない。多孔質物質、たとえば木材、紙またはセラミックスの場合において、上に横たわる電極成分を適用する前に孔を密封することが望ましいことがある。このようなシーリングを形成する手段はよく知られており、さらに説明することはここでは不必要である。電気絶縁支持体は好ましいが、後述するように、多目的に役立つ金属の伝導性支持体は等しく有用であり、事実電極の構造を簡素化しうる。

この発明の高度に好ましい態様によれば、支持体は絶縁性重合体物質のシートまたはフィルムからなる。種々のフィルム形成重合体物質、たとえばセルロースアセテート、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリスチレンなどはこの目的によく適する。重合体の支持体は任意の適当な厚さ、典型的には約0.05～約0.5mmであることができる。同様に他の前述の物質の薄い層または表面も使用できる。このような層の形成法は技術分野でよく知られている。

ある場合において、分離した明確な支持体を形成する必要はない。このような場合は電極の1または2以上の層が十分な機械的強さを發揮して電極の残りの部分を支持するときに起こる。たとえば、金属／不活性金属塩電極を内部参照電極として使用するとき、金属層は自己支持性フォイルの形であることができる。この金属フォイルは支持体、内部参照電極の一体部分ならびに電極の接点として作用する。

#### 30 電極の製造

先行技術のソリッド・ステート電極は、出発材料として導線を使用し、この導線を連続的に一般的に個々の仕上げ電極層の成分の高度に粘性な溶液に浸漬して球根状多層「ソリッド・ステート」電極を構成することによって、普通に製造されている。たとえば、米国特許第3856649号参照。あるいは、米国特許第3649506号に示されているように、イオン選択性ガラスの個々の層は導電性針金の先端に適用される。これらの場合のいずれにおいても、生じたイオン選択性膜は、イオン活動度を測定すべき水溶液と接触させようとする領域が比較的不均一な厚さである。

米国特許第3856649号(第2欄第1～3行)には、同様な多層ソリッド・ステート電極は

非導電性支持体の金属化フィルムまたは金属箔上のようにシートまたはウェブの形状で製造できるであろうという示唆が存在するが、このような電極の証明は存在せず、ここに記載する均一層構造の注意して製造した電極の独特かつ新規な貯蔵および使用特性についての認識が確かに存在しない。針金電極の構造はこの発明の範囲にはいる。しかしながら、このような電極を製造するとき、後述する新規な測定法において望ましくない結果を与えるかもしれない層の厚さの不一致などを（ここに記載する許容範囲内に）減少するよう注意を払わなければならない。

この発明の電極は、ふつうの方法で種々の個々の層を順次コーティング、積層または他の方法で適用することによって製造する。

したがつて、金属／不溶性金属塩参照要素電極を製造する典型的な方法は、不溶性金属塩の層を非導電性支持体または金属箔上上のコーティングの形の適合性導電性金属の層に化学的に変えるかまたは他の方法で該層へ適用し、この金属塩層を電解質溶液の層でオーバーコーティングし、このように適用した層を乾燥させて溶媒を除去し（上の「乾燥させた」の定義参照）、そして引き続いてイオン選択性膜の成分の溶液をオーバーコーティングし、乾燥させて完全な電極を形成することからなる。別法として、層間の緊密な接触が達成されかつ維持され、そしてイオン選択性膜の厚さの均一性が得られるかぎり、各層は積層できる。

任意の特定のイオン選択性電極の製造において内部参照電極に適用しなければならない特定の乾燥条件は、電極の層の組成、使用する特定のバインダー、層を形成するのに使用する溶媒または分散媒体に依存して大きく変化することはもちろんであり、そしてこれらを熟練者は容易に決定できるであろう。典型的な条件は後述の実施例においてそこに記載する組成物の層について説明されている。

種々の電極層のコーティングは、ここに記載する電極の特に簡単なしかも効率よい製造法を提供する。よく知られた技術を用い、高度に正確な層の組成、乾燥度および層の厚さ、これらはここに記載する電極を効果的に製造するためにきわめて重要であるが、これらを提供する非常に注意し

てコントロールされた条件の下で種々の層を析出できる。電極が柔軟な支持体上に製造される場合、平らなまたは実質的に平らな形状で通常行うコーティングによりいつたん製造されると、電極は切5 断、曲げなどによりほとんど任意の形状にすることができ、これによりイオン選択性膜を試験溶液と接触できる。後述するように、電極を使用する好ましい技術は、試験溶液の滴（約50 μlより少量）をイオン選択性膜に適用することによる実10 質的に平らな形状である。

使用において、液体の電位差測定分析は2つの前述の電極を第4図に描いた型のフレームに間隔を置いた関係で設置することによって実施できる。図示されているように、フレーム20は平たん部材22の形であり、これは自動処理装置とともに使用するとき積み重ねと貯蔵が容易となる。2つの長方形の空どうは平たん部材22の底表面23内に形成されていて、破線で示す2つの同様に成形された電極24, 26を間隔を置いた関係で收15 容しつつ支持する。電極24, 26は構造が同じであり、第1図または第2図のいずれかに示す型である。第1図において1は支持体、2は金属、3は不溶性金属塩、4は参照電解質そして5はイオノン選択性膜を示し、一方第2図において11は支持体、12は導電性層、13はレドックスカッブル層そして15はイオノン選択性膜を示す。フレームは非導電性材料、好ましくはプラスチックで製作されていて電極をお互いに電気的に隔離する。

平たん部材22の上表面30に、孔32および34が形成されていて電気メーター40のリード線36および38をそれぞれ電極24および26の導電層に電気的に接觸させることができる。電気メーターのリード線36および38と電極24および26の導電層または金属層との間の電気的接觸を促進するため、電極の上層（すなわち、第1図の態様においてイオノン選択性膜、参照電解質および不溶性金属塩、あるいは第2図の態様においてイオノン選択性膜およびレドックスカッブル層）は孔32および34付近において電極構造中に存在しないことが望ましい。

また、部材22の上表面30中には、円形の孔AおよびBが形成されており、それらは各電極の真上に存在し、イオノン選択性膜と連絡する。これらの孔を通して参照液体と試験液体の単一の滴を

電極と接触させる。表面30を横切る滴の拡大を防ぐため、孔AおよびBを広げて境界のへりで傾斜表面をつくる。

電位差測定において要求されるような、孔AおよびB上に位置した液状滴間のイオンの動きを可能とするため、「プリッジ」を孔AおよびBの間に形成する。このようなプリッジは孔AおよびBの間の表面30に形成されたみぞ42の形である。好ましくは、みぞ42はイオンの移動を促進することができる表面活性剤でコーティングする。フレームのプラスチックが疎水性であるとき、適当な表面活性剤の例は「トリトンX-100」、ローム・アンド・ハース社製のオクチルフェノキシポリエトキシエタノール、または「オリン(Olin)10G」、オリンマチーソン(Olin-Mathieson)社製のノニルフェノキシエタノールである。次いで、滴は毛管作用のため一緒に流れ接合部をつくるであろう。別法として、みぞ42をイオン多孔性物質でコーティングできる。このイオン多孔性物質は、たとえば、バインダー、増粘剤とポリカーボネートまたはポリアミドのような物質からなり、この物質はアトマイズドシリカまたはガラス粉末と混合されている。

さて、第5図の断面図について説明すると、参照液体の滴50と試験液体の滴51はそれぞれ孔AおよびB上に付着させ、滴は電極24, 26のイオン選択性膜上を広がる傾向がある。削減しないと、これらの滴からの液体は電極のへりから流れ下り、これにより種々の層を短絡する。これは誤った電気メーターの読みを生成するであろう。このような流れを削減するため、エンドレス環状みぞ52を平たん部材22の下表面23に形成し、このような環状みぞは孔AおよびBを取り囲み、電極収容空どう内に位置する。みぞの内側レース58により形成されたプラットフォーム56は電気表面から多少(たとえば0.25mmの距離)引つ込んでいる。この構造の効果はプラットフォーム56と電極のイオン選択性表面との間にメニスカスを生成することであり、このようなメニスカスは液体が表面張力効果のため電極のへりへ向かつてさらに流れるのを防ぐ作用をする。流れを凸面にする効果的な拘束を与えるため、環状みぞは少なくとも0.025cmの最小幅をもつこと、そして内側レースのへり59は鋭く形成することが好ま

しい。別法として、環状みぞを接着剤の環状ストリップと置き換えることができる。約10マイクロリットルの滴体積に対してプラットフォーム56の典型的表面積は、孔AおよびBの直径約2.0mmと環状みぞの内径約5.0mmで典型的には規定されるように、ほぼ20平方ミリメートルである。

塗料、可塑剤などの他の添加剤は、電極の層または成分の機能を妨害しないかぎり、必要に応じて層に加えることができる。

後述する疎水性膜の層は一般に親水性参照電極上に直接コーティングするので、ここに記載する電極のある態様では、これらの2層間の接着の問題が時々起こることが完全には予測されないことはない。このような場合において、参照電極と疎水性膜との間に薄い接着改良層または下塗り層を加えることは有用であろう。このような層は膜と内部参照電極との間の伝導性接触を妨害しないこと、そして参照電極に確立された固定ボテンシャルを妨害しうる物質が導入されないことを確保するように注意をもちろんしなければならない。

電解質層は、電極が乾式操作可能である場合、上に横たわるイオン選択性膜を施す前に、乾燥させることが重要である。疎水性イオン選択性膜を、先行技術が示唆するようにまだ湿っているかまたは完全に水和している参照電極上に施すと、電極を周囲条件で貯蔵するとき、参照電極中に存在する水は電極から移動して出るであろう。電解質層は親水性すなわち水膨潤性であるので、それからの蒸発のさい電解質層は明らかに収縮するが、これに対してオーバーコーティングした疎水性層は実質的に収縮しない。したがつて、参照電極と疎水性膜との間にすき間または空げき(すなわち、網状しわ)が生ずる可能性があり、これらは参照電極と疎水性膜とを電解的接地から部分的に排除し、次いで親水性電解質溶液は再水和され、もう一度膨潤して内部参照電極と膜とは再び接触する。この現象は米国特許第3856649号における要件に導びく。この要件は膜を電解質層がまだ水和されている間にその上にコーティングするということである。この米国特許は疎水性膜を「乾いた」親水性参照電極に適用し、引き続いて使用のため水和すると、膜がふくれることまたは裂けることを明らかにしている。

レドツクス参照要素を用いる電極は、金属／不溶性金属塩参照電極について前述したものに類似する技術を用いて製造する。すなわち、金属の針金またはフォイル、あるいは粒状の導体、たとえば炭素の分散物であることができる不活性導電層を、レドツクス種含有層の溶液または分散液でコーティングし、この後者の層を乾燥させ、前述のようにこれにイオン選択性膜を施す。別法として、不活性導体とレドツクス種の両方をマトリックまたはバインダーの組成物に混入し、そして单一層をコーティングして所望の参照要素を形成する。もちろん、個々の層を導電接触関係において積層して、同様に有用な構造物を形成できる。

## 使 用

膜電極のイオン選択性は、次に概略的に示した電池の配置において溶液1と溶液2（両方とも通常水溶液）の間の電気的ポテンシャルの定常状態水溶液）の間の電気的ポテンシャルの定常状態の差を測定することによつて観測できる：

参照電極1／溶液1//膜//

溶液2／参照電極2

溶液2（一般に未知濃度の溶液）のイオン活動度を決定するのに要する計算は、よく知られたNernstの等式から導びかれ、前記のPungor編の参考書中の論文、SimonおよびMorf、"Cation Selectivity of Liquid Membrane, Electrodes Based upon New Organic Ligands"に詳細に論じられている。

ここに記載する電極は、第2参照電極、ポテンシャル指示装置および連結配線以外は電位差測定の定量を行なうのに必要な実質的にすべての成分がその構造中に組み込まれているので、使用のさいのユーザーは試料をイオン選択性膜に接触させる準備をすることが単に必要なだけであり、ここで好ましくは少量の分析すべき試料( $< 50 \mu\ell$ 程度)をイオン選択性膜に塗布し、適当なリード線を接続する。コントロールされた量の試料を電極の適当な位置に施す自動化されたディスペンサーは知られており、任意のこのようなディスペンサー、または注意を払つた手によるディスペンシングを用いて試料を電極に接触させることができる。詳しくは、米国特許第3572400号に開示された型のディベンサーは少量(すなわち、滴)をこの発明の電極の表面に施すのに適合する。

他の適当なディスペンサーはドイツ国特許公開第2559090号に記載されている。別法として、針金、シリンダー、ロッドなど、すなわちスポットできる平たんな表面以外の表面からなる構造物を電極に使用するとき、電極は実際には分析する溶液中に沈めるかまたはその表面に接触させることができることができる。

この発明の一体電極と組み合わせて使用する飽和カロメル電極のような第2参照電極もよく知られている。このような電極のほかに、内部参照電極としてここに記載されている型の参照要素も第2または外部参照電極として使用できる。

同様に、この発明のイオン選択性電極中に発生したポテンシャルを読むことができる電位差計はよく知られており、後述するように適切に接続すると、ポテンシャルの感覚上の指示を与えることができ、この指示から未知溶液中のイオン活動度を計算できる。

電位差測定装置に計算能力を組み込むことにより、溶液中の特定のイオン濃度をイオン活動度の関数として直接読むことができるることはもちろんである。

ここに何回も述べたように、この発明の電極が高度に予期されない性質を示すのはその使用においてである。すなわち、多くの先行技術の電極は使用前に予備調整、湿式貯蔵または平衡化をするが、この発明の電極は、明らかなようにその乾燥させた内部参照電極およびそのイオン選択性膜の予め決めた均一な厚さのため、従来の予備調整、湿式貯蔵または平衡化を必要としないで使用できる。

さて、この発明によれば、ここに記載した型の電極は実験室の環境において通常直面する周囲条件(最も一般的にはRH約65%以下)のもとで貯蔵し、引き続いて再現性ある既知の条件下で前述の水性イオン含有液体の試料をスポットするか他の方法でこの試料と接触させると、この電極が示すポテンシャルの再現性ある図形は第3図に示すようなポテンシャル対時間の図形を規定することが発見された。この曲がった形で表わされる現象は、以後定義する「ドリフト」である。

任意の特定の電極が生成する曲線の形はその組成と形状によつて決定される。前述のように、ドリフト、とくにここに記載する電極におけるドリ

フトは、電極の水の浸透速度を調整するイオン選択性膜の厚さと組成に主として関係すると理論づけられる。したがつて、組成と形状（たとえば、電極の厚さのような物理的寸法）は、任意の電極または電極の組によつて規定される図形において非常に有意な役割を演ずる。このような厚さを変えて得られた特定結果を実施例47に示す。したがつて、一連の使い捨て1回使用の電極を使用して精確な測定を行う場合、イオン選択性膜の厚さと組成を注意してコントロールし、電極ごとにあらる予め決めた均一な厚さにかつ試験試料と接触させようとする単一電極の領域内に維持することが重要であることが明らかであろう。このような予定のコントロールされた厚さの均一性に欠けると、ここに説明したように検量できない不規則なまたはでたらめなドリフトが示されるであろう。このようなドリフトは、不可能でないにしても、一連の電極を目盛定めすることを困難とするであろう。なぜなら、電極ごとの膜厚さの変動はイオン活動度または濃度に意味をもたない方法で関係づける異なる形状の検量線を生ずるからである。

第3図を研究すると、ある適当な間隔後、一般に約10分後、ここに記載した型の電極の形状において、種々の電極が示すボテンシャルは安定化しあり（すなわち、傾斜が一定となり）、このようにして電極内の平衡の初期段階の到達が示される。湿式貯蔵後または予備調整後、先行技術の電極を用いてボテンシャルの測定を行い、この測定値からNernstの等式を用いてイオン濃度を計算したのは、電位差測定曲線のこの安定化部分の極限にある。この発明の電極を周囲条件下で貯蔵後使用すると、ドリフトは実際に計算できること、そして「目盛定めしたドリフト」を用いて、電極の表面を試験水溶液とほとんど接触直後にイオン濃度を再現性をもつてかつ正確に定量できることをわれわれは発見した。このような結果は、ふつうの実験室のガラス器具類や装置についてなすようないわゆる汚れの防止以外、使用前に電極のなんらの特別な貯蔵処置に従わないで、達成される。

トラフの深さと幅は使用の周囲条件（主として湿度）と種々の層（主に疎水性膜）の厚さに依存して多少変化するであろう。しかしながら、これらの変更は、未知試料のイオン濃度と同時に同一電極に適用した既知イオン濃度の同様な試料（す

なわち、目盛定め物質または標準）のイオン濃度を比較する示査測定によつて、または一定の周囲条件の組に対する電極についての検量線を初めに導びき出し、次いで個々の測定の条件をこのような検量線に關係づけることによつて、容易に補正される。

後記の実施例に記載するように、米国特許第3856649号に記載されるように製造した電極を「乾いた」状態、すなわち約65%以下の相対湿度で貯蔵し、ちようど説明したように使用したとき、多少類似するドリフトが観測された。しかしながら、これらの場合において、ドリフトは不規則かつでたらめであり、電極ごとに実質的に変化し、一般に「検量線を作成できない」結果を与えた。この理由はほとんどこのような電極の層の厚さの不均一性および参照電極を水和または平衡化させたのち内部参照電極と疎水性膜との間の真のかつ均一な接觸を生じさせることの必要性にあると思われる。

きわめて明らかのように、浸漬技術を用いて予め定めた均一な厚さの層をもつ電極を製造することは困難であるが、このような電極は高度にコントロールされた粘度のコーティング溶液を用い、不均一な厚さの球根構造の形成を防ぐように浸漬した加工物を回転することによつて製造できると考えられる。このような技術を用いることは困難であるので、この発明においては電極を平面の形態で作ることが好ましい。このようにすると製造技術が簡単化されるばかりではなく、かつまた平面電極上に非常に少量（すなわち、約50μlより少ない程度のマイクロ量）を簡単に付着させ、それから測定することによつて平面電極を使用できる。

次の実施例によつて、この発明をさらに具体的に説明する。

#### 例 1

##### Ag / AgX電極

ポリエチレンテレフタレート支持体上に金属銀を真空蒸着させた試料（～10mg Ag / d m<sup>2</sup>）を製造した。この試料を5分間次の溶液で処理した。

氷酢酸	0.45 ml
水酸化ナトリウム	0.20 g

フェリシアン化カリウム	0.808
臭化カリウム	2.508
蒸留水	1 ℥にする量

次いで流れている蒸留水中でこの試料を5分間5洗浄した。

肉眼で調べたところ、支持体に隣接したところは金属銀の層のままであつたが、銀の一部は臭化銀になつていていた。電気的接点を作成するため、試料の端縁部をチオ硫酸塩の浴に暫く浸漬して銀層10を裸出した。

Br<sup>-</sup>活動度の異なる小量水溶液試料を臭化銀層へ適用することにより電気化学的応答を測定した。理論的傾き(ネルンストの式)と略々一致する線型応答が観察された。

#### 例 2

塩化クロム酸カリウム8.458/ℓを含有する溶液中で30秒処理した以外は例1に記載のようにして半電池を製造した。

電気化学的応答を測定したところ、Cl<sup>-</sup>及びAg<sup>+</sup>活動度の変化に対するボテンシャル反応は、線型であつた。

#### 例 3

##### イオン選択性積層電極

ポリエチレンテレフタート上に銀-塩化銀フィルムを例2に記載のごとく作成した。銀の総量は7.68/m<sup>2</sup>であり、AgCl(1.168/m<sup>2</sup>)への転換率は15%であつた。次いで5%ポリビニルアルコール(PVA)-0.2M KC1溶液を塗布した。(1.58KC1、5.08PVA/m<sup>2</sup>)。3010分間54℃に加熱してPVA層を乾燥した後、バリノマイシン(VAL)0.508/m<sup>2</sup>、ポリビニルクロリド(PVC)4.048/m<sup>2</sup>およびキヤリヤ溶媒としてのプロムフェニルフェニルエーテル10.028/m<sup>2</sup>から成る前もつて成形したイオン選択性膜をフィルム被覆の上に手で積層した。

得られたイオン選択性電極は、

Ag/AgCl/PVA-KC1/イオン選択性膜として示されるが、これを次の(1)及び(2)により試

験した。

- (1) 銀-塩化銀フィルムを電圧計の高インピーダンス入力側へ接続しそして
- (2) 鮎和NaNO<sub>3</sub>塩橋の先端から測定すべきKC1溶液一滴(25-50μℓ)をたらし、そしてその滴を電極表面へ接触させる。前記塩橋は、外部参照電極(Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)に接続されており、その外部参照電極は電圧計の参考入力側に接続されている。電位差測定を行う電池全体は次のとおり表わされる。

Hg/HgCl<sub>2</sub>/KC1(XM)被検液/イオン選択性膜/PVA-KC1/AgCl/Ag  
カリウムイオンに対する半対数的な線型応答が観察された。pK<sup>+</sup>が1ないし4の範囲では、ボ15テンシャルの傾きはカリウムイオン濃度1桁当たり57mVであつた。

#### 例 4

##### イオン選択性被覆電極

VAL 0.588/m<sup>2</sup>、塩化ポリビニル 2.2.9 20.8/m<sup>2</sup>及びPPPE 11.1.2.8/m<sup>2</sup>から成るイオン選択性膜を、例3に記載のごとく積層するよりもむしろ直接KC1-PVA層上へ被覆した以外は、例3に記載のごとく電極を作成した。この一体型電極を例3に記載のごとく試験したところ、カリウムイオンに対する半対数的な線型応答が観察された。曲線の傾きはカリウムイオン濃度1桁当たり50mVであつた。

#### 例 5

##### 参照電解液組成の変更

参照電解質溶液中の界面活性剤及びKC1の結合剤としての水溶性重合体をいろいろかえて、一連の電極を作成した。用いた重合体はポリビニルアルコール(PVA)、脱イオン化ゼラチン及びポリアクリルアミド(PAM)であつた(表1参照)。特にことわらない限りすべての電極にはKC1 1.58/m<sup>2</sup>が含まれていた。これらの電極を次いで前もつて成形した例3に記載の組成のイオン選択性膜と積層した。得られた電極を例3に記載のごとく評価した結果を次の表1に示す。

41

42

表 1  
内部参照要素結合剤の変更

拡 散 剤  
応 答

試験#	結合剤	$\theta / m^2$	$mV / \text{カリウムイオン濃度 } 1 \text{ 桁}$		範囲
			応答	範囲	
1	PVA	—	5.6	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	
2	PVA	—	5.5	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	
3	PVA	3.0 10G*	5.3	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	
4	PVA	4.6 サボニン	5.7	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	
5	ゼラチン	0.02PEG***	5.1	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	
6	PAM	0.02PEG***	5.3	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	

\* 界面活性剤 10GはOlin-Mathieson、N.Y.により販売されているノニルエニルポリグリシドールである。

\*\*\* ポリエチレングリコール

表1のデータによれば、記載のごとく製造した電極は、カリウムイオンに対し傾きが5.1ないし5.7mV/(カリウムイオン濃度1桁)である線型応答を示すことがわかる。

例 6-16

イオン選択性膜の組成

\* 積層及び被覆した数多くの電極を作成し電極の応答に関するイオン選択性膜組成の変更の影響を調べた。

要素を例3に記載のごとく評価した。結果を次25の表2に示した。

\*

表 2  
バリノマイシン-PVC-BPPEの変更

被 覆 電 極 の 固 着 成 分

全Ag $7.6 \theta / m^2$	-AgCl $1.16 \theta / m^2$	PVA $5.0 \theta / m^2$			KC1 $0.82 \theta / m^2$	
		$\theta / m^2$				
		V A L	P V C	B P P E		
6	0.1	5	5	5	なし	—
7	0.1	5	10	10	なし	—
8	0.1	10	10	10	わずか	—
9	0.5	10	20	20	わずか	—
10	0.5	15	40	57	$10^{-4} \longrightarrow 10^{-1} MK+$	

## 積層電極の固着成分

全Ag	7.6 g/m <sup>2</sup>	-AgCl	1.16 g/m <sup>2</sup>	PVA 5.0 g/m <sup>2</sup>	KC1 1.49 g/m <sup>2</sup>
1 1	0.5	1 0	1 0	な し	—
1 2	0.5	1 0	2 0	4 8	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>
1 3	0.5	1 0	4 0	5 7	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>
1 4	0.5	1 0	2 5	5 1	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>
1 5	0.2	4 0	8 0	4 5	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>
1 6	0.1	4 0	8 0	線型でない	

表2のデータによれば、電極処方中のVAL、BPP E及びPVCを変化させると、次のような影響があることがわかる。

A. 膜中のバリノマイシンが0.2 g/m<sup>2</sup>未満の場合にはほとんど又は全くカリウムイオンに対し応答はない。

B. BPP E/PVC比が1:1未満の場合には乾いた応答のない膜となる。一般にキャリヤ溶媒と重合体との比を1:1ないし5:2とする、有用な膜層が得られる。

例 17-23

## イオン選択性膜の組成

積層及び被覆した数多くの電極を製造し、電極※25 \* PVA c = ポリ酢酸ビニル

\*のイオン選択性膜層中のその他の重合体の有用性を示した。試験した重合体には、Butvar B 76 15 (モンサントケミカル社により販売されているポリビニルブチラール)、Estane 5107 F 1 (B.F.グッドリッヂ社により販売されている芳香族ポリウレタン)、VYNS (ユニオンカーバイド社により販売されているPVC/PVAc \* - 20 90/10共重合体)及びSilastic® 731 RTV (ミシガン州、ミッドランドのダウコーン社からのシリコーンゴム)があつた。作製の後電極を例3に記載のごとく評価した。結果を下記の表3に示した。

表 3  
重合体の変更

試験 #	固着成分			応答	
	VAL	重合体	BPP E		
17	0.5	10 PVC	25	5.1 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	
18	0.5	10 VYNS	25	4.2 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	
積層					
20	0.5	40 Estane	80	5.8 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	
21	0.5	40 (1:1, Estane 5107 F 1 :PVC)	80	5.8 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	
22	0.5	40 PVC	100	5.5 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	
被覆又は積層					
23	3.1	116 RTV Silastic®	100	5.6 $10^{-4} \rightarrow 10^{-1}$ M K <sup>+</sup>	

表3のデータにより試験したすべての重合体が本発明の電極配置に有用であることが示されている。

例 24-38

イオン選択性膜の組成  
(キヤリヤ溶媒)

一連の電極を製造し、プロモフエニルフエニルエーテル(BPPE)と膜層のその他の可能なキヤリヤ溶媒とを比較した。試験したその他の溶媒\*

\*には、3-メトキシフエニルフエニルエーテル(3MPPE)、4-メトキシフエニルフエニルエーテル(4MPPE)、ジメチルフタレート(DMF)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフエニルホスホネート(DOPP)及びビス(2-エチルヘキシル)フタレート(BEHP)及びジブチルセバケート(DBS)がある。

一体型電極を例3に記載のごとく評価した結果を表4に示した。

表 4  
キヤリヤ溶媒の変更

試験#	$\text{g}/\text{m}^2$			$\text{mV}/\text{カリウム}$ イオン濃度1桁			範囲	
	V A L	P V C	溶媒	応答				
<b>積層電極</b>								
総Ag 7.6 $\text{g}/\text{m}^2$ AgCl 1.16 $\text{g}/\text{m}^2$ PVA 5.0 $\text{g}/\text{m}^2$ KC1 1.5 $\text{g}/\text{m}^2$								
24	0.5	4.0	6.0	4 MPPE	5.5	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
25	0.5	4.0	7.0	4 MPPE	5.0	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
26	0.5	4.0	8.0	4 MPPE	5.6	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
27	0.5	4.0	9.0	4 MPPE	5.2	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
28	0.5	4.0	8.0	3 MPPE	5.2	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
29	0.5	4.0	10.0	3 PPE	5.5	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
<b>積層電極</b>								
総Ag 3.4 $\text{g}/\text{m}^2$ AgCl 0.76 $\text{g}/\text{m}^2$ PVA 5.0 $\text{g}/\text{m}^2$ KC1 1.5 $\text{g}/\text{m}^2$								
30	0.5	4.0	10.0	DMP	3.3	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
31	0.5	4.0	10.0	DBP	4.9	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
33	0.5	4.0	10.0	BPPE	5.5	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
<b>被覆電極</b>								
総Ag 7.6 $\text{g}/\text{m}^2$ AgCl 1.16 $\text{g}/\text{m}^2$ PVA 5.0 $\text{g}/\text{m}^2$ KC1 1.5 $\text{g}/\text{m}^2$								
34	0.5	1.0	2.5 BPPE		5.1	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
35	0.5	1.0	2.5 MPPE		5.0	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
36	0.5	1.0	2.5 MPPE		5.5	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
<b>被覆電極</b>								
総Ag 6.6 $\text{g}/\text{m}^2$ -AgCl 0.44 $\text{g}/\text{m}^2$ , PVA 4.84 $\text{g}/\text{m}^2$ , KC1 1.45 $\text{g}/\text{m}^2$ , 0.1 $\text{g}/\text{m}^2$ トライトンX-100 (ロームアンドハース社により販売されているオクチルフエノキシボリエトキシエタノール)								
37	0.5	1.0	2.5 DBS		5.2	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	
38	0.5	1.0	2.5 BEHP		5.7	$10^{-4} \rightarrow 10^{-1}\text{M}$	K+	

キヤリヤ溶媒としてフェニルエーテル、フターアル酸塩、セバシン酸塩を用いることにより、カリウムイオンに対して良好に応答する電極が得られることが表4のデータにより示される。

## 例 3 9

膜層中でキヤリヤ溶媒と被覆溶媒との種々に配合を用い、例3に記載のごとく電極を作製しそして評価した。結果を表5に示す。

B E H P = ビスエチルヘキシルフタレート

T H F = テトラヒドロフラン

M E K = メチルエチルケトン

D D P = ジドデシルフタレート

膜の組成の次の通りであつた

0.48 g/m<sup>2</sup> バリノマイシン

9.76 g/m<sup>2</sup> 塩化ポリビニル

0.15 g/m<sup>2</sup> キヤリヤ溶媒

表 5

キヤリヤ溶媒	被覆溶媒	傾き	多数の測定の
			範囲
B E H P	T H F	5 1.9 — 5 9.3	
B E H P	M E K	5 6.3 — 5 8.9	
D D P	T H F	5 6.2 — 5 9.3	
D D P	M E K	5 3.5 — 5 8.6	

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log \left[ (a_K^+ + (K_K^+/Na^+) a_{Na^+}) \right]$$

により定義される選択係数  $K_K^+/Na^+$  を上記被覆に関して測定した。一定の妨害方法を用いてこの被覆に関する測定を行つた結果 0.15 M NaCl 中で  $1 \times 10^{-3}$  の値が得られた。

$K^+ 5 \text{ mM}$  及び  $Na^+ 150 \text{ mM}$  を含有する溶液中では、この被覆が示すナトリウム応答は約 3 % の妨害を示す。かくして臨床範囲(即ち  $Na^+ 0.12 \text{ M}$  ないし  $0.16 \text{ M}$ )に亘る範囲内の  $Na^+$  のわずかな変動では、妨害の変動は 1 % 未満である。

## 例 4 1

脱イオン化ゼラチン ( $9.7 \text{ g/m}^2$ )、粒状炭素 ( $15.5 \text{ g/m}^2$ ) 及びトライトン X-100 (ロームアンドハース社により販売されているポリエトキシエタノール) ( $0.28 \text{ g/m}^2$ ) 導電性層並

## \*例 4 0

## 電極の感度

被覆電極を例3に記載のごとく製造しそして以下に記載するような選択性試験を行つた。

5

組 成	
総 Ag	6.9 g/m <sup>2</sup>
A g C l	1.4 g/m <sup>2</sup>
K C l	1.5 g/m <sup>2</sup>
P V A	5.0 g/m <sup>2</sup>
P V C	9.68 g/m <sup>2</sup>
D D P	24.2 g/m <sup>2</sup>
V A L	0.48 g/m <sup>2</sup>

## 評価

血清中のカリウムイオンの正常量は約  $4 \text{ mEq/l}$  であり、一方ナトリウムはその 30ないし 40倍である。それ故ナトリウムイオンがカリウムイオン測定を妨害しないことが重要である。ナトリウムイオンがカリウムイオンに対する応答を妨害する程度を調べる為に次式

25

\*

びに結合剤として脱イオン化ゼラチン ( $4.85 \text{ g/m}^2$ )、フェリシアン化カリウム ( $5.4 \text{ meq/m}^2$ ) 及びフェロシアン化カリウム ( $5.4 \text{ meq/m}^2$ ) から成るレドックス層でポリ(エチレンテレフタレート)フィルム基体を被覆することにより二重層構造を有するレドックス参照電極を作製した。得られた参照電極を手で積層して、バリノマイシン (VAL) ( $0.49 \text{ g/m}^2$ )、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート (B E H P) ( $14.5 \text{ g/m}^2$ ) 及びポリ塩化ビニル (P V C) ( $9.2 \text{ g/m}^2$ ) から成るイオン選択性膜を予備成形した。

得られた複合イオン選択性電極を次の電池内で試験した。

NaCl 0.15 MCE / KC<sub>1</sub> 10<sup>-1</sup> ないし 10<sup>-4</sup> 含有する NaCl 0.15 M の 滴 50 人 / イオン選択性電極

表 6

カリウムイオン応答  
Fe(II)/Fe(III)内部  
参照

KCL M	2分(mv)
10 <sup>-4</sup>	-59.0
10 <sup>-3</sup>	-3.7
10 <sup>-2</sup>	+54.4
10 <sup>-1</sup>	+108.2

5

表 7

単一層 Fe(II)/  
Fe(III) を有する一  
体型電極のカリウムイ  
オンに対する応答

KCL M	2分(mv)
10 <sup>-4</sup>	-64.0
10 <sup>-3</sup>	-5.8
10 <sup>-2</sup>	+49.6
10 <sup>-1</sup>	+102.4

2分における起動によりカリウムイオン濃度に依存して線型半対数が示される。その傾きは 5.7 mv/カリウムイオン濃度 1 枠である。被験液 50 μl を要素にスポットした後時間と共にポテンショナルはドリフトする。再生成しうるドリフトの大きさは 2ないし 10 分の間約 0.1 mv/分である。

## 例 42

单一層 Fe(II)/Fe(III) 参照電極を用いたイオン選択性電極  
結合剤として脱イオン化ゼラチン (4.3 g/m<sup>2</sup>)、粒状炭素 (6.9 g/m<sup>2</sup>)、オクチルエノキシボリエトキシエタノール (0.12 g/m<sup>2</sup>)、フェリシアン化カリウム (7.5 meq/m<sup>2</sup>)、及びフェロシアン化カリウム (7.5 meq/m<sup>2</sup>)から成る層でポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を被覆することにより单一層構造を有する参照電極を作成した。得られた参照電極を次いでバリノマイシン (0.49 g/m<sup>2</sup>)、BEHP (14.5 g/m<sup>2</sup>) 及び PVC (9.2 g/m<sup>2</sup>) から成る予備成形イオン選択性膜に手で積層した。

得られた一体型電極を例 40 に記載のごとく評価し次の結果を得た。

2分における起電力によりカリウムイオン濃度に依存して線型半対数が示される。その傾きは 5.5 mv/(カリウムイオン濃度 1 枠) である。この単一層型のポテンショナルは、約 1.0 mv/分の速度で 2ないし 10 分の間ドリフトする。

## 例 43

25 二重層 Co(II)/Co(III) 参照電極を用いた電極  
結合剤として脱イオン化ゼラチン (9.8 g/m<sup>2</sup>)、粒状炭素 (15.6 g/m<sup>2</sup>)、サポニン (0.2 g/m<sup>2</sup>) 及びビス(ビニルスルホニルメチルエーテル) (0.1 g/m<sup>2</sup>) から成る伝導性層で引き続いて脱イオン化ゼラチン (10.8 g/m<sup>2</sup>)、オクチルエノキシボリエトキシエタノール (0.22 g/m<sup>2</sup>)、ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル (0.22 g/m<sup>2</sup>)、コ(テルビリジル) (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (210 マイクロモル/m<sup>2</sup>) から成るレドックス層でポリエチレンテレフタレートフィルム基体を被覆することにより二重層構造を有する参照電極を作成した。次いで得られた被覆を 0.1 NK1 に 30 分間浸し、24 時間室内雰囲気で乾燥そして、VAL (0.4 g/m<sup>2</sup>)、BEHP (14.5 g/m<sup>2</sup>) 及び PVC (9.2 g/m<sup>2</sup>) から成る予備成形イオン選択性膜へ手で積層した。

作成工程中の前記浸液工程は、この例ではカリ

51

ウムイオンをレドックス層中へ吸収させ膜の平衡を保たせる方法として組み込まれている。例40及び41ではフェロ／フェリシアナイト緩衝液をカリウム塩を用いて調製したのでこの工程は不要であった。

要素の評価を例40に記載のごとく行い次の結果を得た。

表 8

二重層CO(II)/CO(III)  
内部参照を有するオリウムイ  
オンに対する一体型電極の応  
答

KCL <u>M</u>	2分における電池起動/(mV)
10 <sup>-4</sup>	-237.4
10 <sup>-3</sup>	-183.2
10 <sup>-2</sup>	-126.3
10 <sup>-1</sup>	-68.5

2分における起電力によりカリウムイオン濃度に依存して線型半対数が示される。その傾きは57mV/(カリウムイオン濃度1桁)である。ポランシャルは、約0.1mV/分の速度で約3ないし10分の間ドリフトする。

## 例 44

米国特許第3856649号記載のごとく電極を作製した。作成の間及び後に電極を38°C及び相対湿度66%に保持した。作成の後ただちにこの電極の評価を行つた結果ドリフトがわずかで、10<sup>-4</sup>ないし10<sup>-1</sup>MKC1に亘つて線型傾きが約60mV/(カリウムイオン濃度1桁)の応答が示された。1ないし15日間相対湿度約35-40%の実験室の外気条件下で同一の電極を貯蔵し次いで電極をKC1濃度が既知の溶液中へ浸しそして前記例3に記載のごとく測定した結果2-4mV/分の乱調子のドリフトが示された。ドリフト速度は約10-14分後までに低下し一方電極は1mV/分の比較的安定な正のドリフトを示した。同じ電極を引き続いて使用することによりドリフトはより小さくなつた。即ち使用の際内部参照が水和するにつれ電極は予想通りに平衡状

52

態になる傾向を示しかくして湿润が継続するにつれ更に正確な測定値が得られた。

## 例 45

イオン選択性膜を適用する前に57°Cで10分間電極を乾燥した以外は、本発明による電極の作成にまねて、Genshaw等により提案された浸液技法を用いて一般に球根状形状を有するワイヤ電極を作成した。その際親水性層を層の厚さの均一性をコントロールすることなく、イオン選択性膜の適用前に乾燥した。室内条件(即ち相対湿度35-40%)でこれらの電極を保ちそして引き続いて使用することにより、2ないし10分の間16ないし57mV/(カリウムイオン濃度4桁)の最初非常にランダムなドリフトを示す曲線が得られた。10<sup>-1</sup>MKC1に浸すと、Genshaw等により記載されたごとく外膜が水ぶくれになるか又は張り裂ける現象が浸液してからたつた9日目に見られた。張り裂ける前に最初の数時間の浸液後1-10mMK+の範囲に亘つて線型のネルンストの応答が見られた。

## 例 46

イオン選択性膜を57°Cのかわりに29°Cで乾燥した以外は例45に記載のごとくワイヤ電極を作成した。予備コンディショニングを行うことなく相対湿度約80%未満の予備選定した室内条件で保持した後使用した時、これらの電極は約15ないし16分まで非常にランダムな変動を示した。その後ドリフトは安定化しそして線型ネルンスト応答が見られた。

Genshaw等により記載された技法に従つて作成した電極は、適切に予備コンディショニングを行つて水和状態にした時線型ネルンスト応答を示すことが前述から明きらかであろう。しかしながらそのような予備コンディショニングを行わない場合は電極の挙動はランダムで不定であり、適切な誘導期間なしには正常な室内使用条件下で補正不可能である。分析用の試料と接触する電極の領域が種々な厚さであるイオン選択性膜から成る、使行技術に記載のごとく製造した電極は前記例44-46に示すごとく補正不可能な不定のドリフトを示す。

## 例 47

参照電解液層及びイオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例4に記載のごとく作

成した。

参照電解液層	P V A	4.8 g/m <sup>2</sup>
	K C I	~2.4 g/m <sup>2</sup>
イオン選択性膜	P V C	9.7 g/m <sup>2</sup>
	D D P	14.6 g/m <sup>2</sup>
	バリノマイシン	0.5 g/m <sup>2</sup>

第3図はそれぞれの組成の成分の一方又は他方を二倍にすることにより前記層の厚さを変化させることによつて得られた時間に対するEの曲線を示す。これらの曲線は種々な形状をとりうるがそれぞれ補正可能でありそしてそれらによつてイオン活動度及び濃度に関するポテンシャルの正確な値を得ることができることが理解されよう。

#### 例 4 8

参照電解液層及びイオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例4に記載のごとく作成した。

#### 参照電解液層

ゼラチン	5 g/m <sup>2</sup>
N a C l	2.5 g/m <sup>2</sup>
界面活性剤	0.09 g/m <sup>2</sup>
イオン選択性膜	
P V C (1.8%カルボキシル化)	10 g/m <sup>2</sup>
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	12.5 g/m <sup>2</sup>
ナトリウムテトラフェニルホウ素	0.6 g/m <sup>2</sup>
界面活性剤	0.06 g/m <sup>2</sup>

ナトリウムイオン水溶液の滴サイズの試料をこの電極へ適用した時57 m v/(カリウムイオン濃度1桁)のネルンストの傾きが観察された。

#### 例 4 9

イオン選択性膜の組成が以下のごとくである被覆電極を例48に記載のごとく作成した。

#### イオン選択性膜

P V C	10 g/m <sup>2</sup>
4-オクテルトリフルオロアセトフェノン	5 g/m <sup>2</sup>
ジドデシルフタレート	10 g/m <sup>2</sup>
塩化トリオクチルプロピルアンモニウム	0.5 g/m <sup>2</sup>

10 CO<sub>3</sub><sup>-</sup>を含む水性試料をイオン選択性膜へ適用した時この電極は27 m v/(カリウムイオン濃度1桁)の傾きを示した。

#### 例 5 0

イオン選択性膜の組成が以下のとくである被覆電極を例48に記載のごとく作成した。

#### イオン選択性膜

P V C	10 g/m <sup>2</sup>
塩化ジドデシルジメチルアンモニウム	15 g/m <sup>2</sup>
ジドデシルフタレート	0.25 g/m <sup>2</sup>
塩化トリオクチルプロピルアンモニウム	0.25 g/m <sup>2</sup>

C1<sup>-</sup>イオンを含む水溶液と接触した時、この電極は58 m v/(カリウムイオン濃度1桁)のネルンストの傾きを示した。

本発明の各層電極要素は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの電位差定量と関連して主に記載されてきたが、本願明細書記載の構造、組成及び技法はまた主にイオン選択性膜に適切なイオン特異性キャリヤを選ぶことによつてNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のようなその他のカチオン及びSO<sub>3</sub><sup>-</sup>のようなアニオンの分析用の電極組体に適用可能である。そのような電極は明確に本発明の範囲内である。

更に電極に防御上層を組み込むことも本発明の範囲内である。この上層により電極表面の保護が単に助けられるか又は機械強度の増大が助けられる。また、前記上層は特定イオンへの選択性を可能にするか又は酸素芳しくは二酸化炭素のような、試験下の溶液のあるガス状成分のみへ浸透可能にするような多数のその他の目的の助けとなる。

55

本願明細書記載の型の電極を、基体上で働いて電極により定量可能なイオンを特異的にかつ選択的に放出する酵素を含有する上層と組み合せて用いることが有用であろう。

本発明をその好ましい態様を参考して詳細に説明したが、本発明の精神の範囲内でその改変がなしうるであろうことが理解されよう。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明のイオン選択性電極の一例の断面図であり、第2図は、この発明のイオン選択性電極の他の一例の断面図であり、第3図は、この発明のイオン選択性電極を例4-7に記載のよ

56

うにして用いて得られる代表的なポテンシャル対時間の関係を示すグラフであり、第4図は、この発明の電極を用いて測定を行う場合に使用できる装置の一例を示す実物大寸法の図であり、そして第5図は、第4図の線V-Vに沿つた断面図である。

第1図において1は支持体、2は金属、3は不溶性金属塩、4は参照電解質そして5はイオン選択性膜を示し、一方第2図において11は支持体、12は導電性層、13はレドツクスカップル層そして15はイオン選択性膜を示す。

FIG. 1

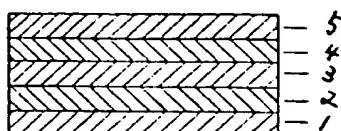
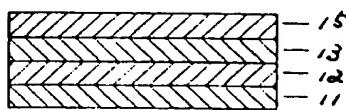


FIG. 2



5°  
テ  
ン  
シ  
マ  
レ

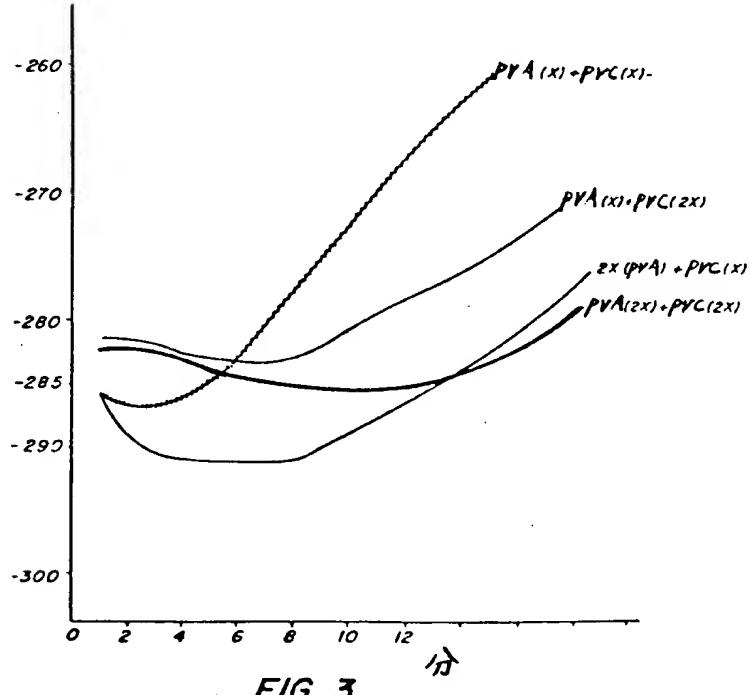


FIG. 3

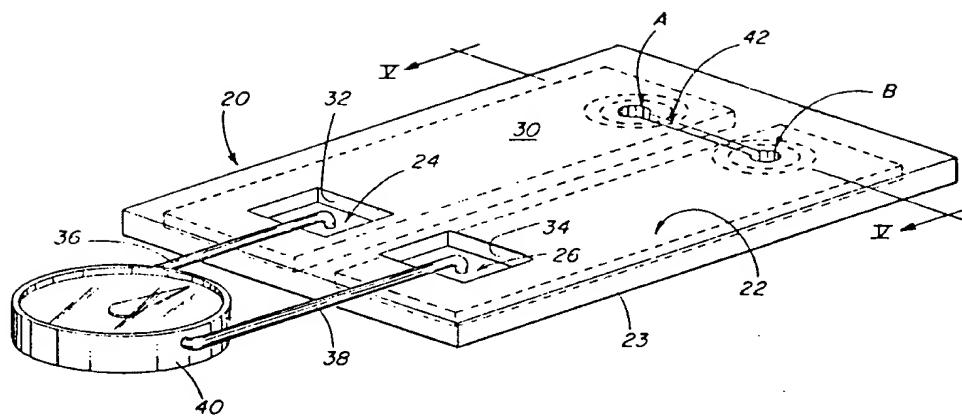


FIG. 4

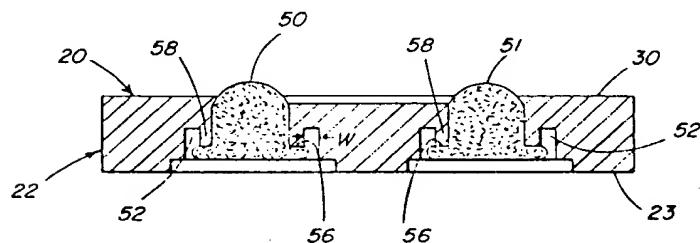


FIG. 5